

Synthesen und spektroskopische Untersuchungen von isotopen Acetylacetonaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Helmut Junge

aus Fulda

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Synthesen und spektroskopische Untersuchungen von isotopen Acetylacetonaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Helmut Junge

aus Fulda

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 2. 12. 1966

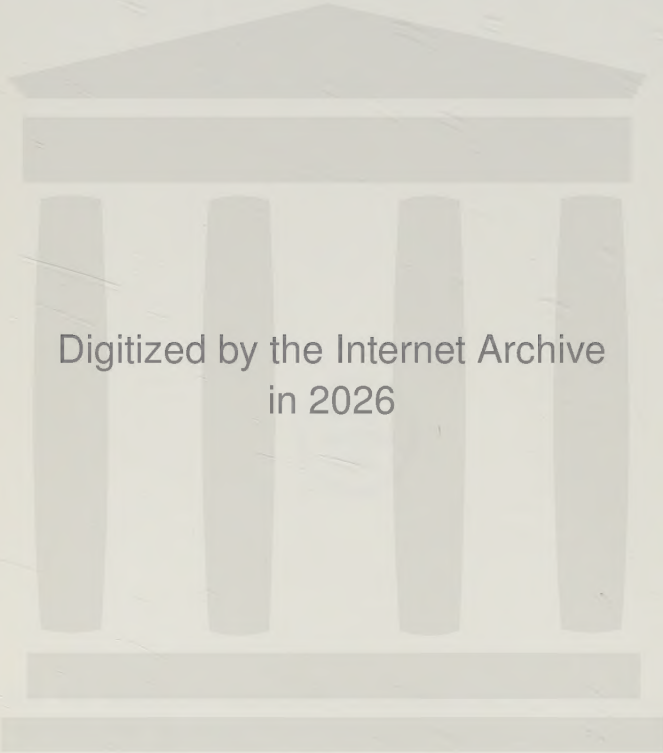
Tag der mündlichen Prüfung: 7. 12. 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Musso

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Musso in der Zeit von Februar 1965 bis Juli 1966 angefertigt.

Herrn Professor Dr. H. Musso danke ich für die Themenstellung, die wertvollen Ratschläge und Unterstützung meiner Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Herrn Professor Dr. W. Lüttke danke ich für die Erlaubnis, die Tieftemperatur-IR-Spektren von Kupfer(II)-acetylacetonat und Kupfer(II)-acetessigester im Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen aufnehmen zu dürfen.

Herrn Professor Dr. H.H. Perkampus möchte ich für die Erlaubnis zur Aufnahme der Tieftemperatur-IR-Spektren des Acetylacetons im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig, Abteilung für Molekülspektroskopie, meinen Dank aussprechen.

Herrn Professor Dr. H. Kuhn, Marburg, danke ich für die Anregung zu den Polarisationsmessungen in gestreckten Folien und für die Bereitstellung des Polarisators.

Herrn Dr. A. de Meijere, Göttingen, und Herrn Dipl. Chemiker H. Hoffmann, Braunschweig, gilt mein Dank für die Zusammenarbeit während der Aufnahmen der Tieftemperatur-IR-Spektren.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. THEORETISCHER TEIL

1

I. Einleitung

Diskussion der bisher vorliegenden Bandenzuordnungen in den IR-Spektren von Metall-acetylacetonaten.

1

II. Synthese der isotopen Kupfer(II)-acetylacetonate

10

1) Darstellung der ^{13}C -markierten Kupfer(II)-acetylacetonate

10

a) Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-kupfer(II) und Bis-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-kupfer(II).

10

b) Bis-([3- ^{13}C]acetylaceton)-kupfer(II)

14

2) Darstellung der ^{18}O -markierten Kupfer(II)-acetylacetonate.

18

3) Darstellung von Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$]acetylaceton)-kupfer(II)

20

4) Synthese der ^2H -markierten Kupfer(II)-Komplexe

22

a) Bis-([3- ^2H]acetylaceton)-kupfer(II)

22

b) Bis-([1.1.1.5.5.5- $^2\text{H}_6$]acetylaceton)-kupfer(II)

22

III. Synthese der ^{13}C - und ^{18}O -markierten Acetylacetonate einiger Metalle der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems und des Palladiums

24

IV. Zuordnung und Deutung der IR-Spektren der isotop markierten Metall-acetylacetonate	25
1) Allgemeiner Überblick über die Möglichkeiten der Frequenzzuordnung	25
2) Molekülsymmetrie der Acetylacetonate	29
3) Einteilung und Abzählung der Normalschwingungen des Kupfer(II)-acetylacetonates	32
4) Die Schwingungsspektren der isotopen Kupfer(II)-acetylacetonate und die daraus resultierende Bandenzuordnung.	41
a) Frequenzbereich $1650-1200\text{ cm}^{-1}$	60
b) Frequenzbereich $1200-700\text{ cm}^{-1}$	77
c) Frequenzbereich $700-400\text{ cm}^{-1}$	88
V. Die Schwingungsspektren der isotopen Acetylacetonate von Lithium, Natrium, Kalium, Beryllium, Magnesium, Aluminium und Palladium	105
VI. Diskussion der Massenspektren der isotopen Kupfer(II)-Komplexe	152
VII. Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen am $[1.3.5-^{13}\text{C}_3]\text{Acetylaceton}$ und ^{13}C -markierten Acetylacetonaten des Palladiums, Aluminiums und Berylliums.	156
VIII. Zusammenhänge zwischen den Frequenzverschiebungen in den IR-Spektren isotopsubstituierter Molekeln und der Bindungsordnung zwischen den Atomen.	167

	Seite
B. ZUSAMMENFASSUNG	187
C. EXPERIMENTELLER TEIL	188
D. LITERATURVERZEICHNIS	204

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

Die Metallkomplexe des Acetylacetons waren besonders in den letzten Jahren öfters Gegenstand von Infrarotspektroskopischen Untersuchungen.

Dabei richtete sich das Hauptaugenmerk einmal auf eine möglichst vollständige Frequenzzuordnung des Gesamtspektrums, andererseits wurde das Doppelbindungs-Valenzschwingungsgebiet zwischen 1700 und 1400 cm^{-1} und der $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ Bereich, in dem die Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen absorbieren, speziell untersucht.

Beim Betrachten der nachstehend aufgeführten IR-Spektren der Acetylacetonate einiger ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle - alle in KBr und zwischen 1700 und 550 cm^{-1} gemessen - erkennt man, daß die Spektren grundsätzlich analog sind. Insbesondere im kurzwelligen Bereich sind die Spektren fast deckungsgleich, während im langwelligeren Gebiet ab 900 cm^{-1} einzelne Besonderheiten von Metall- zu Metallkomplex auftreten.

So sind die Spektren der Alkalimetalle besonders bandenarm, Kupfer(II)- und Palladium(II)-Komplex weisen zwischen 750 und 550 cm^{-1} drei fast gleich intensive, charakteristische Banden auf, beim Beryllium(II)-acetylacetonat taucht eine intensive Bande um 820 cm^{-1} auf. Diese Unterschiede ändern aber nichts an der Tatsache, daß die Lage der Absorptionen für alle Komplexe annähernd gleich ist. Dieser Befund ist überraschend, handelt es sich hier doch um kovalente (Be, Al), salzartige (Na, K), stabile Innerorbital (Co^{III} , Cu^{II} , Pd^{II}) und weniger stabile Außenorbital-Komplexe (Cr^{III} , Ni^{II}) von tetragonal-planarer, tetraedrischer oder oktaedrischer Struktur, wobei ein, zwei oder drei Acetylacetonreste mit dem Metallatom verknüpft sind.

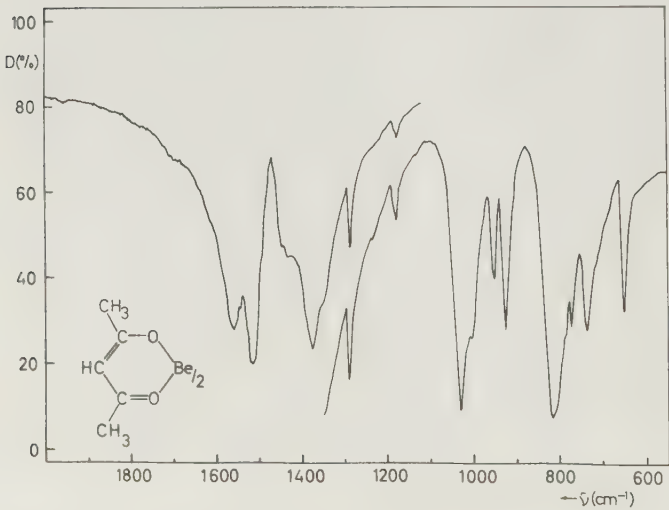
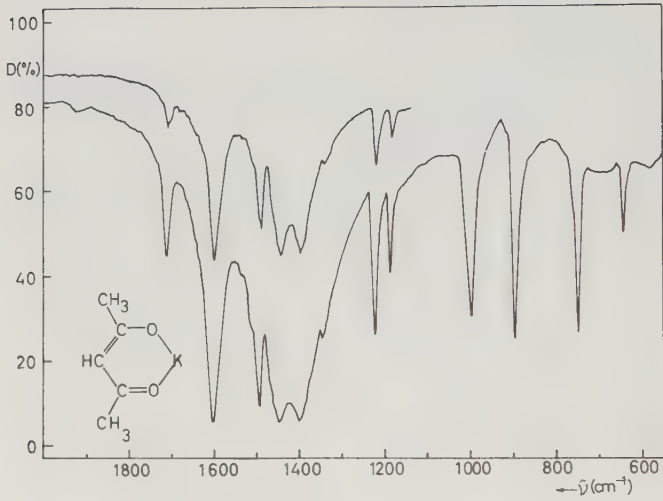


Abb. 1: IR-Spektren in KBr

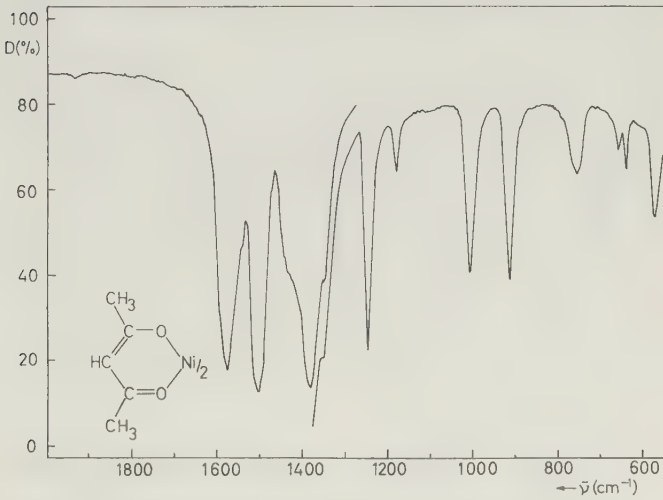
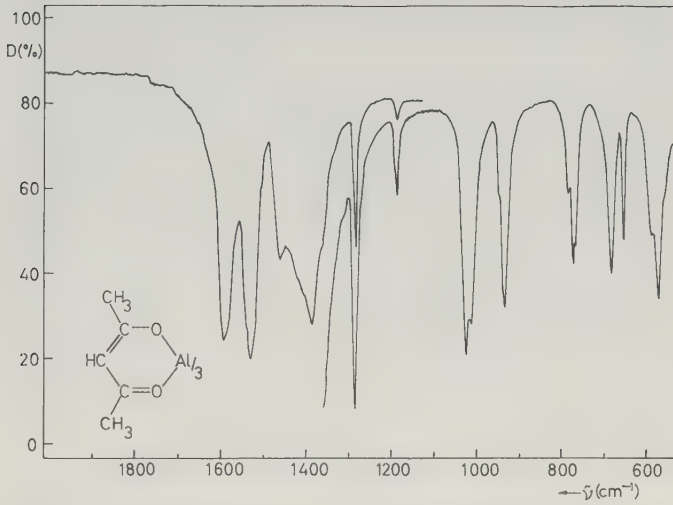


Abb. 2: IR-Spektren in KBr

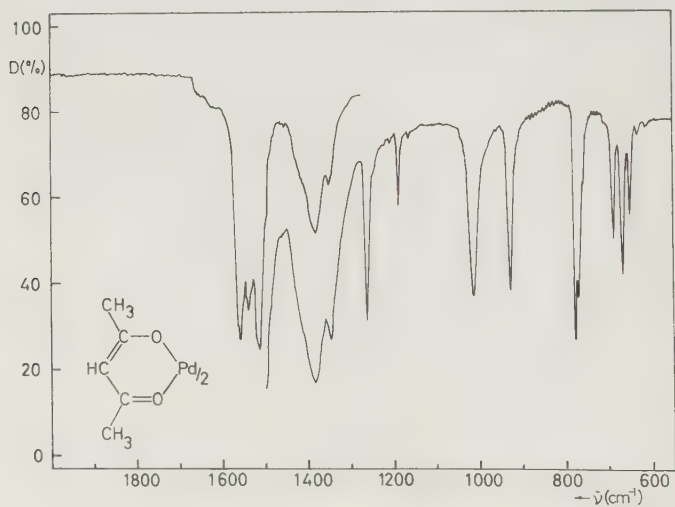
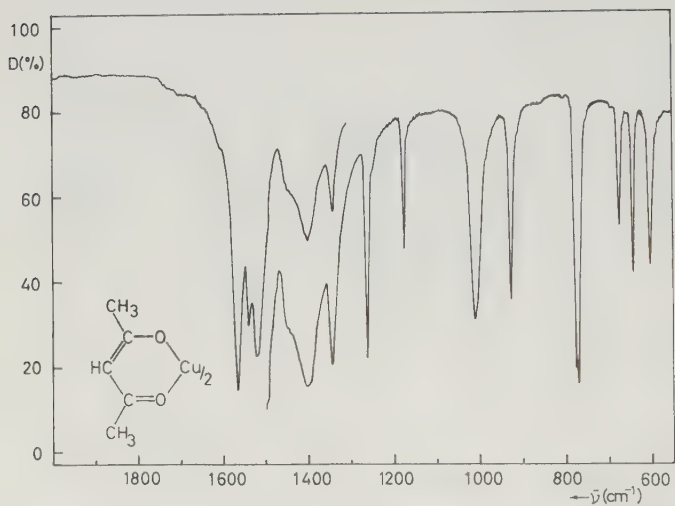


Abb. 3: IR-Spektren in KBr

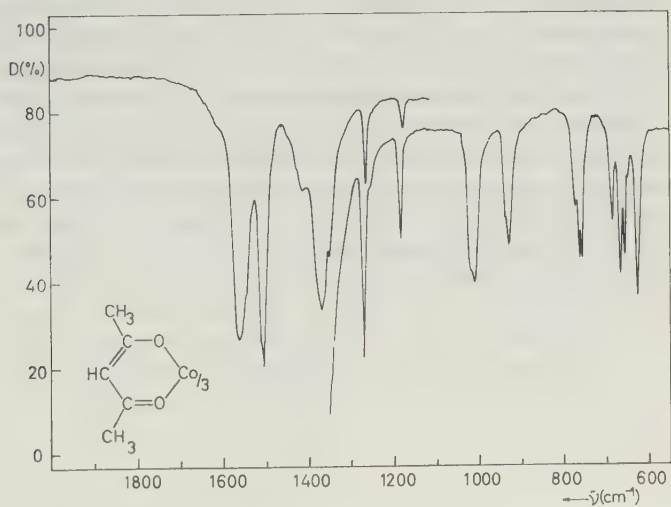
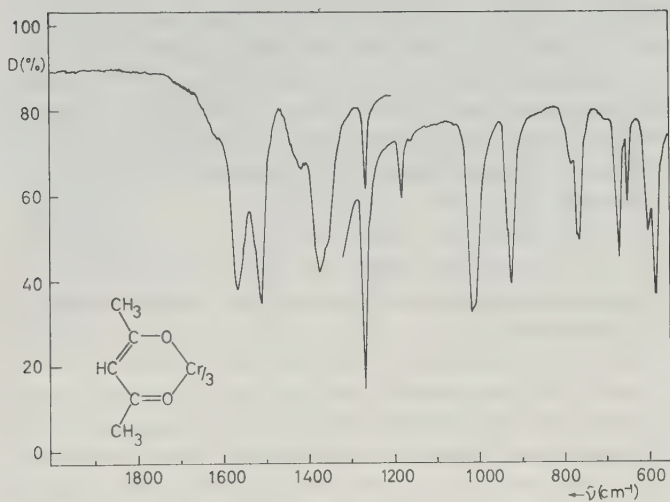


Abb. 4: IR-Spektren in KBr

Auf die Arbeiten, die sich nur mit dem markantesten Gebiet der Spektren, den starken Absorptionen zwischen 1650 und 1500 cm^{-1} , oder mit dem Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungsgebiet zwischen 700 und 400 cm^{-1} befassen, sei hier nicht eingegangen. Diese Arbeiten hatten als Ziel, Beziehungen zwischen den IR-Spektren und den Komplexstabilitäten zu finden ¹⁻⁷⁾.

Bis heute liegen drei ausführliche Arbeiten über die Frequenzzuordnung der IR-Spektren der Metallacetylacetonate vor.

J.LECOMTE ⁸⁾ und R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ führten ihre Zuordnung empirisch auf der Grundlage der "lokalisierten Bindungsschwingungen", K.NAKAMOTO und Mitarbeiter ⁵⁾ dagegen eine Normalkoordinatenanalyse durch. Die Ergebnisse von R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ und die von K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ sind in Tabelle 1 mit den Zuordnungen von R.E.HESTER und R.A.PLANE ¹⁰⁾, die die Raman-Spektren von Aluminium-, Gallium- und Indium-trisacetylacetonat diskutierten, aufgeführt. Die Ergebnisse von R.D.GILLARD, H.G.SILVER und J.L.WOOD ¹¹⁾, die die Komplexe der dreiwertigen Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Chrom zwischen 650 - 100 cm^{-1} im Infrarot untersuchten, sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Beim Betrachten der Tabelle 1 fällt besonders auf, daß die um $1650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ und um $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden von verschiedenen Autoren unterschiedlichen Schwingungen zugeordnet wurden. K. NAKAMOTO und A.E.MARTELL ⁵⁾ kamen auf Grund einer Normalkoordinatenanalyse zu dem Ergebnis, daß beim Kupfer(II)-Komplex die kurzwelligste Bande im Carbonylgebiet bei 1580 cm^{-1} 75% C=C- und nur 25% C=O-Valenzschwingungscharakter haben soll, während die nahe beieinander liegenden Banden bei 1554 und 1534 cm^{-1} durch die Beanspruchung der gleichen Bindungen im umgekehrten Verhältnis zustande kommen sollen. R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ betonen dagegen, daß bei starkem Ausgleich der Doppelbindungen mit einer Lokalisierung der Schwingungsenergie in einer bestimmten Bindung nicht mehr zu rechnen ist. Sie vermeiden für die vier Valenzschwingungen des Ringgerüsts Bezeichnungen wie $\nu\text{C=O}$ oder $\nu\text{C=C}$ und benennen sie neutral mit ω_1 bis ω_4 .

(Die von diesen Autoren in Klammern angegebenen Bezeichnungen wie $\nu\text{C=O}$ sollen nur den Zusammenhang mit den zu erwartenden Schwingungen vermitteln; nach Ansicht der Autoren entsprechen sie der physikalischen Realität nur in grober Näherung.)

Ermutigt durch Studien am Triphendioxazin ¹²⁾ sollte nun in der vorliegenden Arbeit am Acetylaceton und seinen Metallkomplexen geprüft werden, wieweit sich durch die Bandenverschiebungen in den IR-Spektren ^2H -, ^{18}O - und ^{13}C -markierter Präparate diskrete Gruppenfrequenzen zu erkennen geben.

Tabelle 1

Zuordnung der zwischen 1700 und 60 cm^{-1} gemessenen IR- bzw.

R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ K.NAKAMOTO und Mitarb. ⁵⁾
 (Li, Na, K) (Co^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} , Al^{III} ,
 Cu^{II} , Pd^{II} , Ni^{II} , Co^{II})

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Zuordnung	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Zuordnung
1616-1600	$\omega_4 \approx \nu(\text{C}=\text{O})$	1601-1570	$\nu_{\text{as}} (\text{C}=\text{C})$
1518-1502	$\omega_3 \approx \nu(\text{C}=\text{C})$	1601-1524	$\nu_{\text{s}} (\text{C}=\text{O})$
1458-1447	$\omega_2 \approx \nu(\text{C}-\text{O})$	1523-1425	$\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{CH})$
1418-1400	$\delta_{\text{as}} (\text{CH}_3)$	1415-1385	$\delta_{\text{as}} (\text{CH}_3)$
1360-1340	$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)$	1387-1356	$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)$
1263-1232	$\omega_1 \approx \nu(\text{C}-\text{C})$	1298-1261	$\nu_{\text{s}} (\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1205-1174	$\delta (\text{CH})$, $\gamma (\text{CH}_3)?$	1199-1185	$\delta (\text{CH})$
1015-1003	$\gamma (\text{CH}_3)$, $\nu (\text{C}-\text{CH}_3)?$	1028-1015	CH_3 rocking
917-904	$\rho (\text{CH}_3)$	937-927	$\nu (\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}=\text{O})$
805-760	$\gamma (\text{CH})$	800-764	$\gamma (\text{CH})$
		697-663	$\pi + \nu(\text{M}-\text{O})$
		676-654	$\delta (\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$
		720-559	out of plane ?
		500-422	$\nu_{\text{s}} (\text{M}-\text{O})$
		432-411	out of plane ?

Raman-Banden der Acetylacetonate

R.D.GILLARD und Mitarb. ¹¹⁾ (Co ^{III} , Cr ^{III} , Fe ^{III})	R.E.HESTER und R.A.PLANE ¹⁰⁾ (Al ^{III} , Raman-Spektrum)
--	---

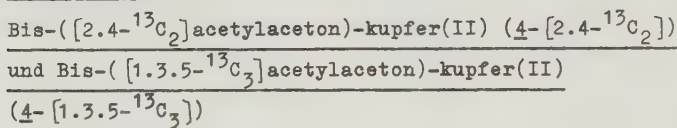
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung
		1600	$\nu(\text{C}=\text{O})$
		1530-1450	
		1375-1373	$\delta(\text{CH}_3)$
		1298-1273	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$
		1205-1190	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$
		1033-1030	CH_3 rocking
		956- 938	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$
772-770	ring mode		
691-663	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	690- 675	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta(\text{ring})$
671-654	?		
633-549	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$	570	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ wag.
		525- 495	$\nu_a(\text{M}-\text{O})$
466-434	$\nu(\text{M}-\text{O})$	465- 444	$\nu_s(\text{M}-\text{O})$
432-411	?	420	$\delta(\text{ring})$ o.p.
		420- 400	$\delta(\text{ring})$ i.p.
386-289	$\nu(\text{M}-\text{O})$	340-283	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$
		230- 208	$\delta(\text{ring})$ i.p.
111- 98	ring o.p.		
60	+ $\tau(\text{CH}_3)$		

II. Synthese der isotopen Kupfer(II)-acetylacetonate

1. Darstellung der ^{13}C -markierten Kupfer(II)-acetylacetonate

Der hohe Preis des isotopen Ausgangsmaterials erfordert bei allen Stufen einer Synthese eine möglichst hohe Ausbeute. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Stufen der Synthesen zunächst mit unmarkiertem Material unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgearbeitet.

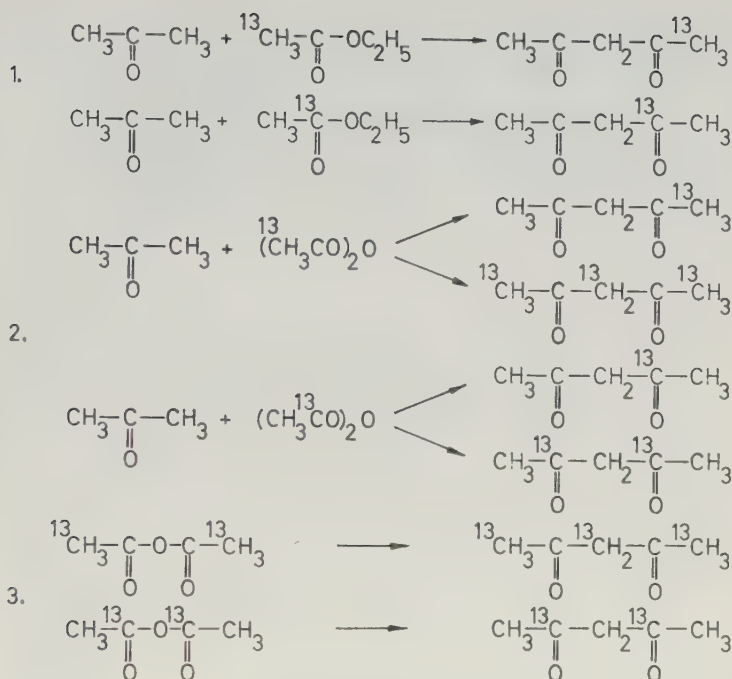
a) Synthese von



Für die präparative Darstellung des Acetylacetons boten sich folgende Methoden an (Formelschema 1):

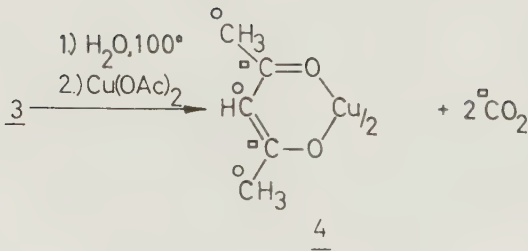
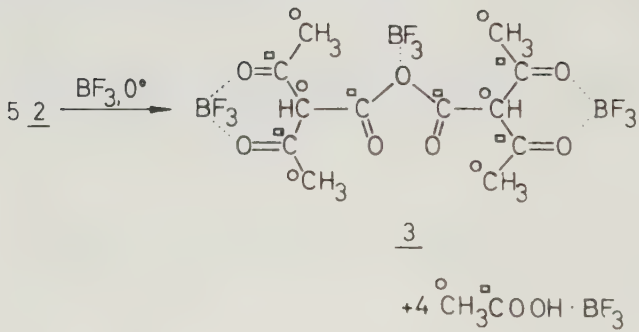
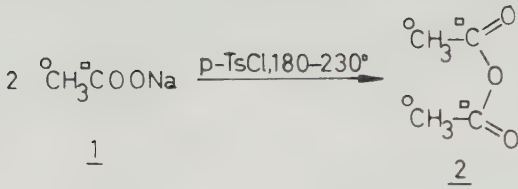
- 1) Kondensation von Aceton mit Essigsäureäthylester in Gegenwart von Basen, wie Natriumamid und Natriumhydrid ¹³⁻¹⁶).
- 2) Reaktion von Aceton mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid ¹⁷).
- 3) Selbstkondensation von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid ¹⁷).

Da als isotopes Ausgangsmaterial $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetat und $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetat zur Verfügung standen, erschien Reaktion 3 für die Synthese besonders vorteilhaft, da sie im Gegensatz zur Reaktion 1 die Markierung des 3- C- Atoms ermöglicht. Reaktion 3 führt zwar infolge der ca. 55% Anreicherung an ^{13}C des Ausgangsmaterials bei Verwendung von $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetat zu einem Gemisch aus zweifach-, einfach- und gar nicht markiertem Acetylaceton, das aber in seiner Zusammensetzung im Gegensatz zur Reaktion 2 bekannt ist. (Analoges gilt für den Einsatz von $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetat.)



Formelschema 1

Nach Reaktion 3 war der Gang der Synthese der Kupfer(II)-Komplexe folgender: Ausgehend von Natriumacetat wurde zunächst Essigsäureanhydrid hergestellt, das durch nachfolgende Selbstkondensation mittels Bortrifluorid in das Diacetessigsäureanhydrid-Bortrifluorid-Addukt übergeführt wurde. Das bei der Hydrolyse entstehende Acetylaceton wurde schließlich als Kupfer(II)-Komplex isoliert. Bei Verwendung von $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetat wurde auf diesem Wege Bis- $([2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{acetylaceton})\text{-kupfer(II)}$ ($4\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]$) und bei Einsatz von $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetat Bis- $([1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3]\text{acetylaceton})\text{-kupfer(II)}$ ($4\text{-}[1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3]$) erhalten.



Formelschema 2

Für die Synthese des Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-Kupfer (II) ($\underline{4}$ -[2.4- $^{13}\text{C}_2$]) wurden 5,31 g [1 - ^{13}C] Natriumacetat eingesetzt und 702 mg an $\underline{4}$ -[2.4- $^{13}\text{C}_2$] (42,5%) erhalten (Formelschema 2).¹⁸⁾

Zur Synthese eines weniger stark angereicherten 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markierten Komplexes wurden 820 mg [1 - ^{13}C] Natriumacetat mit 190 mg Natriumacetat "verdünnt" und analog Formelschema 2 umgesetzt. Die Ausbeute betrug 103 mg an $\underline{4}$ -[2.4- $^{13}\text{C}_2$] (32,5%).

Für die Synthese des Bis-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-kupfer(II) ($\underline{4}$ -[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]) wurden 5,06 g [2 - ^{13}C] Natriumacetat eingesetzt. Es wurden 644 mg (40,9%) an $\underline{4}$ -[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$] erhalten (Formelschema 2)¹⁸⁾.

Auf Grund der 55,2 bzw. 44,6%igen ^{13}C -Anreicherung des [1 - ^{13}C]Natriumacetats und der 56,5%igen ^{13}C -Anreicherung des [2 - ^{13}C] Natriumacetats waren folgende statistische Gemische an gar nicht, ein-, zwei-, drei- und vierfach- bzw. gar nicht, ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsfach markierten Verbindungen zu erwarten:

Tabelle 2

CH_3COONa	^{12}C	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$
55,2% 1 - ^{13}C	4,0	19,9	36,7	30,2	9,3	-	-
<u>52,5% 1-^{13}C</u>	5,1	22,5	37,3	27,5	7,6	-	-
44,6% 1 - ^{13}C	9,4	30,3	36,7	19,7	4,0	-	-
<u>43,9% 1-^{13}C</u>	9,9	31,0	36,4	19,0	3,7	-	-
56,5% 2 - ^{13}C	0,7	5,3	17,2	29,7	28,9	15,0	3,3
<u>47,5% 2-^{13}C</u>	2,1	11,4	25,7	31,0	21,1	7,6	1,2

(Angabe in %)

Die durch die Massenspektren gefundenen ^{13}C -Anreicherungen der isotopen Kupfer(II)-Komplexe sind jeweils mitaufgeführt (unterstrichene Prozentangaben). Da ein ^{13}C - ^{12}C -Austausch unter den Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist, müssen die von Merck Sharp & Dohme of Canada Ltd. bezogenen ^{13}C -markierten Ausgangssubstanzen nur zu 52,5% an ^{13}C im Falle des $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetats und nur zu 47,5% an ^{13}C im Falle des $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ Natriumacetats angereichert sein.

b) Synthese von

Bis-([3- ^{13}C]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[3- ^{13}C])

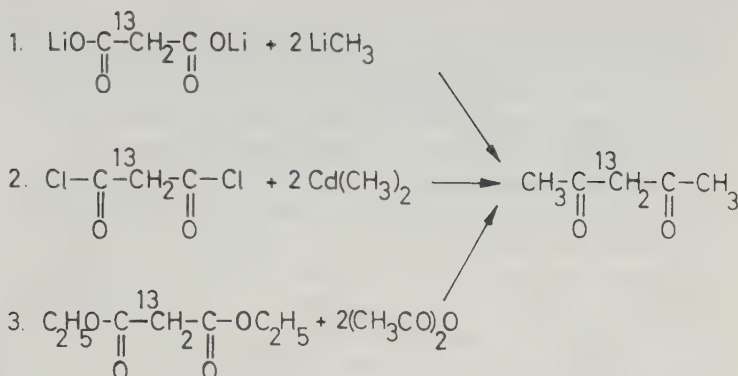
Für die Darstellung dieses Komplexes kamen die unter II. 1) a) aufgeführten Methoden nicht in Frage, da es nach ihnen nicht gelingt, die 3-Stellung ohne die 1- und 5-Stellung zu markieren. Es war deshalb notwendig, von einer symmetrisch substituierten, am Methylenkohlenstoff durch ^{13}C -markierten Methylenkomponente auszugehen, die dann durch Substitution der beiden Reste R durch Acetylgruppen in $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ Acetylaceton ($7\text{-}[3\text{-}^{13}\text{C}]$) übergeführt werden mußte.

Als Ausgangsmaterial stand käufliche $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ Malonsäure (5) zur Verfügung.

Für die Überführung von Malonsäure in Acetylaceton standen folgende Möglichkeiten zur Diskussion (Formelschema 3):

- 1) Umsetzung von Di-Lithium-malonat mit Lithiummethyl ¹⁹⁾.
- 2) Reaktion von Malonsäuredichlorid mit Cadmiumdimethyl ^{20, 21)}.
- 3) Acylierung von Malonsäurediäthylester mit Acetanhydrid ²²⁾.

Während Reaktion 2 bei der Synthese von Ketonen aus Säurechloriden breite Anwendung gefunden hat, findet man in der Literatur keine Angaben über eine entsprechende Reaktion von 1.3-Dicarbon-säuredichloriden. Man muß annehmen, daß entsprechend der Reaktion von Malonsäuredinitril mit Cadmiumdimethyl, die unter Entwicklung von 1 Mol Methan verläuft und bei der man durch Hydrolyse des Reaktionsgemisches das Ausgangsmaterial wieder quantitativ

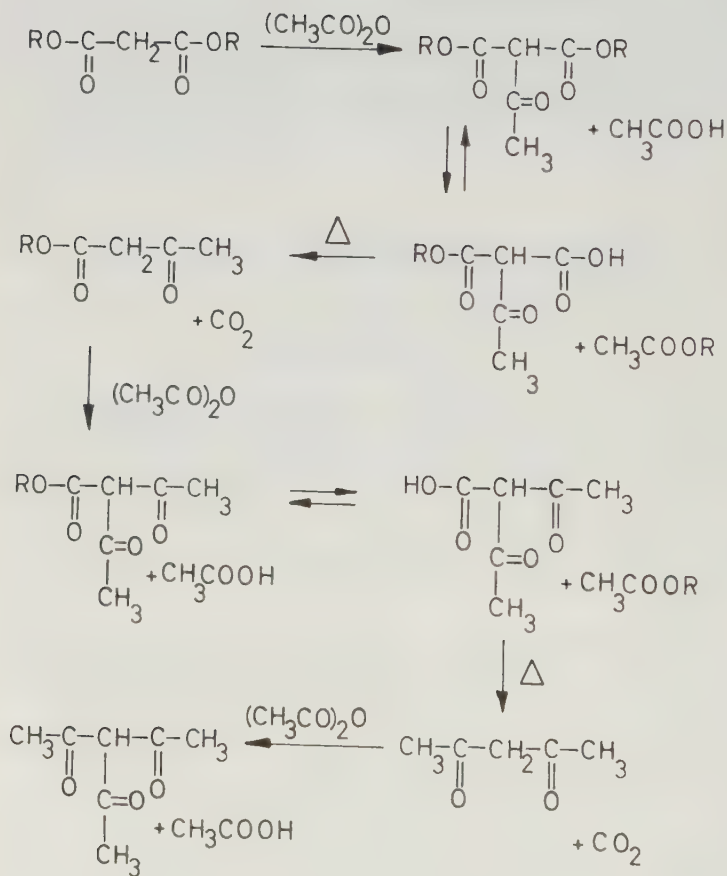


Formelschema 3

isolieren kann, das zunächst entstehende resonanzstabilisierte Anion nicht durch $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ angegriffen werden kann.

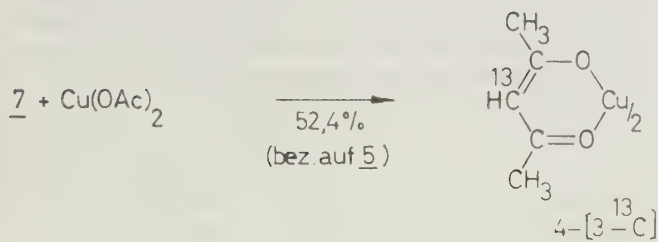
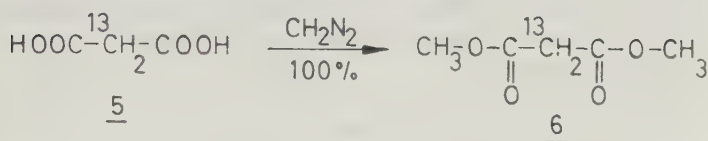
Vorversuche nach Reaktion 1 ergaben, daß Malonsäure zwar unter Abspaltung von 2 Mol Methan sich quantitativ mit Lithiummethyl in das Di-Lithiumsalz überführen läßt, daß aber dann bei weiterem Umsatz mit LiCH_3 keine Reaktion erfolgt.

A. BRANDSTRÖM ²²⁾ konnte zeigen, daß sich Malonsäurediäthylester in 50-60%iger Ausbeute durch Umsatz mit Carbonsäureanhydriden bei erhöhter Temperatur in die entsprechenden 1.3-Diketone überführen lassen. Obwohl der Autor keine Angaben über eine entsprechende Reaktion mit Acetanhydrid macht, erschien diese Reaktion doch vielversprechend. Es zeigte sich aber, daß die im mMol-Maßstab durchgeführte Umsetzung zunächst zu einer Reihe von 1.3-Dicarbonylverbindungen (Formelschema 4) führte, die durch die IR-Spektren ihrer Kupfer(II)-Komplexe zum Teil in ihrer Struktur aufgeklärt wurden.



Formelschema 4

Die Reaktion ergab erst dann in recht guten Ausbeuten Acetylaceton, als sie bei 160° durchgeführt und der entstehende Essigsäureäthylester laufend abdestilliert wurde. Ein Überschuß von Acetanhydrid ergab, anscheinend durch Bildung von Triacetylmethan, kein einheitliches Reaktionsprodukt, wie auch die Menge des basischen Katalysators - MgO und Cu(OAc)₂ - in gewissen Grenzen gehalten werden mußte. Im Gegensatz zu den Angaben von BRANDSTRÖM waren die Ausbeuten bei der Durchführung der Reaktion mit Malonsäuredimethylester gleich oder nur um wenige % geringer als bei der Reaktion mit dem Äthylester. Dies hatte einmal den Vorteil, daß der entstehende Essigsäuremethylester noch leichter aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte, andererseits der Malonsäuredimethylester sich quantitativ aus Malonsäure durch Umsatz mit Diazomethan herstellen ließ.



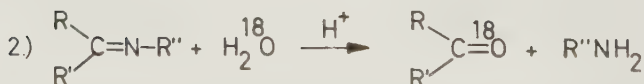
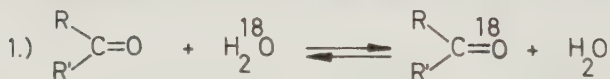
Formelschema 5

Ausgehend von 260 mg (2,5 mMol) $[2-^{13}\text{C}]$ Malonsäure (5) wurden 172 mg Bis- $([3-^{13}\text{C}]\text{acetylaceton})$ -kupfer(II) ($4-[3-^{13}\text{C}]$) (52,4%) erhalten (Formelschema 5).

2. Darstellung der ^{18}O -markierten Kupfer(II)-acetylacetonate ($4-[^{18}\text{O}_2]$)

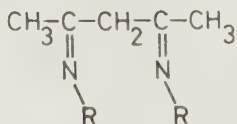
In den letzten Jahren wurde eine Reihe ^{18}O -markierter organischer Carbonylverbindungen hergestellt ²³⁾.

Die Synthese dieser Verbindungen wurde entweder durch Umsatz der entsprechenden unmarkierten Verbindung mit einem großen Überschuß von H_2^{18}O unter Zugabe von sauren oder basischen Katalysatoren, oder durch saure Hydrolyse der entsprechenden Schiffchen-Basen in H_2^{18}O vorgenommen.



Der 2. Syntheseweg ist günstiger, da hier ein vollständiger ^{18}O -Austausch stattfindet, während bei Reaktion 1 der ^{18}O -Anreicherungsgrad des zur Verfügung stehenden H_2^{18}O nur durch mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens erreicht werden kann.

Leider gelingt es nicht, Schiffchen-Basen des Acetylacetons



$\text{R} = -\text{OH}$

$= -\text{H}$

$= -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$

durch saure Hydrolyse in Acetylaceton zu überführen, da unter den Reaktionsbedingungen ausschließlich ungesättigte Heterocyclen entstehen.

Da auch die Hydrolyse des aus Acetylaceton und NH_3 in mäßigen Ausbeuten darstellbaren Monoimins des Acetylacetons in H_2^{18}O zu keinem wesentlich besseren ^{18}O -Anreicherungsgrad führte, wurden die ^{18}O -angereicherten Komplexe ausschließlich nach Reaktion 1 durch Erhitzen von Acetylaceton mit H_2^{18}O auf $70\text{--}80^\circ$ dargestellt.

Zur Überführung des ^{18}O -angereicherten Acetylacetons ($7\text{--}[^{18}\text{O}_2]$) in den Kupfer(II)-Komplex ($4\text{--}[^{18}\text{O}_2]$) mußte ein von der üblichen Darstellung abweichendes Verfahren angewendet werden. Da das Ausfällen des Komplexes natürlich nicht mit einer wässrigen Kupfer(II)-Salz-Lösung vorgenommen werden konnte, mußte ein mit H_2^{18}O nicht austauschendes Kupfer(II)-Salz in fester Form zugegeben werden. Da nach M. DOLE ²⁴⁾ zwar das SO_4 -Dianion nur ganz langsam mit H_2^{18}O austauscht, aber die Ausbeute des ausfallenden Kupfer(II)-Komplexes wegen des schwach sauren Charakters des CuSO_4 nicht besonders hoch liegt und eine Zugabe von Natriumacetat als Base wegen der Gefahr des ^{18}O -Austausches nicht möglich ist, wurde der markierte Komplex durch Zugabe von festem $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ in ca. 90%iger Ausbeute isoliert. (Nach M. DOLE ²⁴⁾ geht das ClO_4 -Anion ₄ keinerlei ^{18}O -Austausch mit H_2^{18}O ein.)

Da zwar zum ^{18}O -Austausch H_2^{18}O zur Verfügung stand, dieses aber um vieles teurer als $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ des gleichen Anreicherungsgrades ist, wurde die Synthese der ^{18}O -angereicherten Komplexe so durchgeführt, daß Acetylaceton zunächst mit überschüssigem $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ einige Stunden auf $70\text{--}80^\circ$ erwärmt wurde und dann das Deuterium durch Zufügen von Methanol wieder entfernt wurde. Im IR-Spektrum der ^{18}O -angereicherten Kupfer(II)-acetylacetonate ($4\text{--}[^{18}\text{O}_2]$) konnte der vollständige ^2H -Rücktausch festgestellt werden.

Je nach Menge des zu 20 mg (0,2 mmol) Acetylaceton zugefügten $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ wurden 3 verschieden stark angereicherte Präpa-

rate hergestellt, deren aus den Massenspektren ermittelte ^{18}O -Anreicherung und die daraus resultierenden statistischen Gemische an gar nicht, ein-, zwei-, drei- und vierfach markierten Verbindungen in Tabelle 3 angegeben sind.

Tabelle 3

^{18}O -Anreicherung	^{16}O	$^{18}\text{O}_1$	$^{18}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_3$	$^{18}\text{O}_4$
57,2	3,4	17,9	36,0	32,0	10,7
71,3	0,7	6,7	25,1	41,6	25,8
76,5	0,3	4,0	19,4	42,1	34,3

(Angabe in %)

3. Darstellung von Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$]acetylaceton)-
kupfer(II) (4-[2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$])

Da der ^{16}O - ^{18}O -Austausch nicht mit dem Kupfer(II)-Komplex direkt durchgeführt werden kann, mußte zunächst [2.4- $^{13}\text{C}_2$]-Acetylaceton (7-[2.4- $^{13}\text{C}_2$]) aus dem entsprechenden Kupfer(II)-Komplex (4-[2.4- $^{13}\text{C}_2$]) freigesetzt werden.

Während Kupfer(II)-tropolonat durch H_2S in Äther quantitativ zu Tropolon und CuS zersetzt werden kann ²⁵⁾, scheitert dieses Verfahren an der geringen Löslichkeit des Kupfer(II)-acetylacetonates in Äther. Die Reaktion könnte zwar sicher in CHCl_3 durchgeführt werden, eine destillative Trennung des Acetylacetons vom Lösungsmittel wäre aber dann nicht mehr möglich. Das Acetylaceton wurde deshalb aus dem Kupfer(II)-Komplex freigesetzt, indem man den Komplex mit 22%iger H_2SO_4 zersetzte, mehrmals mit Äther extrahierte und nach Abziehen des Lösungsmittels den Rückstand destillierte. Das auf diesem Wege gewonnene Acetylaceton war nie ganz ätherfrei, die Ausbeute betrug bei Zersetzung von 1mmol Kupfer(II)-Komplex 85-95%.

Die ^{18}O -Substitution des so gewonnenen $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{Acetylaceton}$ ($7\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]$) und Isolierung als Bis- $([2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2]\text{-acetylaceton})\text{-kupfer(II)}$ ($4\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2]$) wurde analog der Darstellung der ^{18}O -markierten Kupfer(II)-Komplexe ($4\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]$) durchgeführt.

Aus dem Massenspektrum von $4\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2]$ ergibt sich eine 52,5%ige Anreicherung an ^{13}C und eine 74,5%ige Anreicherung an ^{18}O . Daraus resultiert das in Tabelle 4 aufgeführte statistische Gemisch aus gar nicht bis achtfach markierten Verbindungen:

Tabelle 4: Isotope Zusammensetzung von Bis- $([2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2]\text{-acetylaceton})\text{-kupfer(II)}$ ($4\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2]$)

^{12}C	^{13}C	^{16}O	^{18}O	%
x x x x	- - - -	x x x x	- - - -	0,0
x x x -	x - - -	x x x x	- - - -	0,0
x x - -	x x - -	x x x x	- - - -	0,1
x - - -	x x x -	x x x x	- - - -	0,0
- - - -	x x x x	x x x x	- - - -	0,0
x x x x	- - - -	x x x -	x - - -	0,3
x x x -	x - - -	x x x -	x - - -	1,2
x x - -	x x - -	x x x -	x - - -	1,8
x - - -	x x x -	x x x -	x - - -	1,2
- - - -	x x x x	x x x -	x - - -	0,3
x x x x	- - - -	x x - -	x x - -	1,4
x x x -	x - - -	x x - -	x x - -	<u>5,6</u>
x x - -	x x - -	x x - -	x x - -	<u>8,4</u>
x - - -	x x x -	x x - -	x x - -	<u>5,6</u>
- - - -	x x x x	x x - -	x x - -	1,4
x x x x	- - - -	x - - -	x x x -	2,5
x x x -	x - - -	x - - -	x x x -	<u>10,0</u>
x x - -	x x - -	x - - -	x x x -	<u>15,0</u>
x - - -	x x x -	x - - -	x x x -	<u>10,0</u>
- - - -	x x x x	x - - -	x x x -	2,5
x x x x	- - - -	- - - -	x x x x	2,0
x x x -	x - - -	- - - -	x x x x	<u>8,0</u>
x x - -	x x - -	- - - -	x x x x	<u>12,0</u>
x - - -	x x x -	- - - -	x x x x	<u>8,0</u>
- - - -	x x x x	- - - -	x x x x	2,0

4. Darstellung der ^2H -markierten Kupfer(II)-Komplexe

a) Bis-([$3\text{-}^2\text{H}$]acetylaceton)-kupfer ($4\text{-}[3\text{-}^2\text{H}]$)

R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ sowie S.BRATOZ, D.HADZI und G.ROSSMY ²⁶⁾ untersuchten [$3\text{-}^2\text{H}_2$]Acetylaceton ($7\text{-}[3\text{-}^2\text{H}_2]$) und ordneten die IR-Banden bei 1192 und 778 cm^{-1} der ebenen, bzw. der nicht ebenen CH-Deformationsschwingung der Enolform zu. Frühere Untersuchungen über die Deuterierung von Metallacetylacetonaten durch A.N.NESMEJANOV, D.N.KURSAHOV, T.A.SMOLINA und Z.N.PARNES ²⁷⁾ zeigten, daß im Falle der Co(III)- und Al(III)-acetylacetonate kein Austausch mit D_2O in Dioxan während 20 Stdn. eintrat. C.DJORDJEVIC, J.LEWIS und R.S.NYHOLM ²⁸⁾ stellten keine Deuterierung des Kupfer(II)-Komplexes während 2 Wochen mit D_2O fest. Sie synthetisierten deshalb Bis-([$3\text{-}^2\text{H}$]acetylaceton)-kupfer(II) ($4\text{-}[3\text{-}^2\text{H}]$) aus [$3\text{-}^2\text{H}_2$]Acetylaceton ($7\text{-}[3\text{-}^2\text{H}_2]$), indem sie Acetylaceton in einem großen Überschuß von D_2O lösten und den deuterierten Komplex durch Zugabe einer Lösung von $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ in D_2O ausfällten.

Analog diesem Verfahren wurde Bis-([$3\text{-}^2\text{H}$]acetylaceton)-kupfer(II) ($4\text{-}[3\text{-}^2\text{H}]$) dargestellt. Aus dem Massenspektrum von $4\text{-}[3\text{-}^2\text{H}]$ ergibt sich ein ^2H -Anreicherungsgrad von 75,5%.

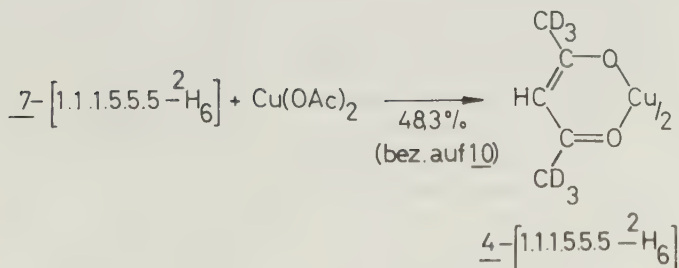
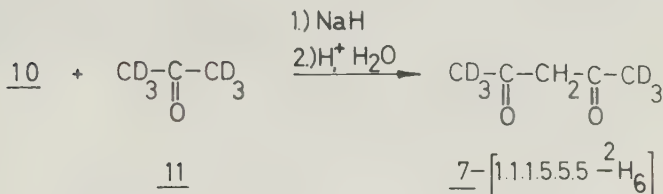
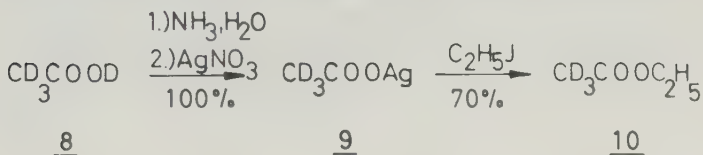
b) Bis-([$1.1.1.5.5.5\text{-}^2\text{H}_6$]acetylaceton)-kupfer(II)

($4\text{-}[1.1.1.5.5.5\text{-}^2\text{H}_6]$)

Für die Darstellung des [$1.1.1.5.5.5\text{-}^2\text{H}_6$]Acetylacetons ($7\text{-}[1.1.1.5.5.5\text{-}^2\text{H}_6]$) bot sich insbesondere eine Claisen-Kondensation zwischen [$^2\text{H}_6$]Aceton (11) und [$2.2.2\text{-}^2\text{H}_3$]Essigsäureäthylester (10) an. Es erschien empfehlenswert, nach C.A.HAUSER, F.W.SWANER und J.T.ADAMS ²⁹⁾ NaH als Base zu

verwenden, da man so den Reaktionsablauf volumetrisch kontrollieren konnte und ein sauberer, möglichst vollständiger Umsatz gewährleistet war.

[²H₆]Aceton (11) war im Handel erhältlich, so daß nur [2.2.2-²H₃]Essigsäureäthylester (10) als Ausgangsmaterial synthetisiert werden mußte. Hier stand [²H₄]Essigsäure (8) zur Verfügung, die durch Neutralisation mit 3n-wässriger NH₃-Lösung und Zugabe von 2n-wässriger AgNO₃-Lösung quantitativ in das entsprechende Silber(I)-Salz (9) überführt wurde. Nach B.NOLIN ³⁰⁾ konnten aus 340 mg (2,0 mmol) Silber(I)-[²H₃]acetat (9) durch 12 stdg. Erhitzen mit Äthyl-



jodid 123 mg (1,4 mMol) [$^2\text{H}_3$]Essigsäureäthylester (10) gewonnen werden, die mit 90 mg (1,4 mMol) [$^2\text{H}_6$]Aceton (11) in Äther mit 2,8 mMol NaH bei 40° umgesetzt wurden. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 92,5 mg (48,3%) Bis-([1.1.1.5.5.5- $^2\text{H}_6$]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[1.1.1.5.5.5- $^2\text{H}_6$]) erhalten. (Formelschema 6)

III. Synthese der ^{13}C - und ^{18}O -markierten Acetylacetonate einiger Metalle der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems und des Palladiums.

Die nachstehend aufgeführten isotopen Metallkomplexe wurden ausschließlich nach bekannten Methoden dargestellt. Durch die Verwendung von [2.4- $^{13}\text{C}_2$]-Acetylaceton (7-[2.4- $^{13}\text{C}_2$]), [1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]Acetylaceton (7-[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]), [$^{18}\text{O}_2$]Acetylaceton (7-[$^{18}\text{O}_2$]) und [2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$]Acetylaceton (7-[2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$]) wurde die eine oder andere Abwandlung vorgenommen. Darauf sei an dieser Stelle nicht eingegangen, die Synthesen sämtlicher Komplexe sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

Folgende Komplexe wurden dargestellt:

[3- ^2H]Acetylaceton-lithium (12-[3- ^2H])
 [2.4- $^{13}\text{C}_2$]Acetylaceton-lithium (12-[2.4- $^{13}\text{C}_2$])
 [$^{18}\text{O}_2$]Acetylaceton-lithium (12-[$^{18}\text{O}_2$])
 [2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$]Acetylaceton-lithium (12-[2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$])
 [2.4- $^{13}\text{C}_2$]Acetylaceton-natrium (13)
 [1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]Acetylaceton-kalium (14)
 Bis-([3- ^2H]acetylaceton)-beryllium (15-[3- ^2H])
 Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-beryllium (15-[2.4- $^{13}\text{C}_2$])
 Bis-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-beryllium (15-[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$])
 Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-magnesium (16)
 Tris-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-aluminium (17)
 Bis-([3- ^2H]acetylaceton)-palladium (18-[3- ^2H])
 Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-palladium (18-[2.4- $^{13}\text{C}_2$])
 Bis-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-palladium (18-[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$])

IV. Zuordnung und Deutung der IR-Spektren der isotop markierten Metall-acetylacetonate

1) Allgemeiner Überblick über die Möglichkeiten der Frequenzzuordnung

Die Schwingungsfrequenzen im Absorptionsspektrum einer Molekel können grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen den Normalschwingungen zugeordnet werden.

Vom theoretischen Standpunkt aus ist es gebräuchlich, die auf Grund der Molekelsymmetrie bestimmte Anzahl der IR-Schwingungsfrequenzen fortlaufend neutral mit $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_n$ zu benennen. Dabei ist zu beachten, daß die Schwingungsfrequenzen nach Zugehörigkeit zu den einzelnen Schwingungsklassen bezeichnet werden, wobei innerhalb einer Schwingungsklasse die Reihenfolge durch die Wellenzahl bestimmt wird.

So ordnet man die 6 IR-Schwingungsfrequenzen des CHCl_3 (Punktgruppe C_{3v}) wie folgt:

ν_1 3019	ν_2 668	ν_3 366	Schwingungsklasse A
--------------	-------------	-------------	---------------------

ν_4 1216	ν_5 761	ν_6 262	Schwingungsklasse E
--------------	-------------	-------------	---------------------

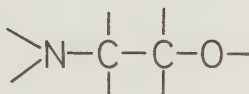
Die Zugehörigkeit einer Absorption zu einer bestimmten Schwingungsklasse kann man z.B. mit Hilfe von Polarisationsmessungen, an Hand der Struktur der Schwingungsbande bei IR-Untersuchungen im Gaszustand, der Teller-Redlich-Regel ⁴¹⁾ und Auswahlregeln bezüglich des IR- und Raman-Spektrums feststellen.

Diese Zuordnung macht aber keinerlei Aussagen darüber, welche Teilgruppe der Molekel durch seine angeregte Schwingung z.B. zu der Schwingungsfrequenz ν_4 führt. Diese, besonders für den präparativen Chemiker unbefriedigende Zuordnung, nimmt darauf Rücksicht, daß es sich theoretisch zeigen

läßt, daß bei einer Schwingung sich grundsätzlich alle Atome bewegen und damit alle Bindungen und alle Bindungswinkel beansprucht werden.

Es hat sich aber gezeigt, daß die Infrarot-Spektroskopie mit großem Erfolg zur Strukturaufklärung einer mehratomigen Molekel herangezogen werden kann. Das beruht darauf, daß zwar bei den mehratomigen Molekeln die Atome an mehreren verschiedenen Schwingungen gleichzeitig beteiligt sind, es aber sehr häufig vorkommt, daß die Energie einer solchen Schwingung wegen einer zu geringen Kopplung eines Molekülteils mit dem Rest fast vollständig in diesem Molekülteil lokalisiert ist. Das ist dann der Fall, wenn sich die Eigenfrequenzen benachbarter Bindungen stark unterscheiden, also relativ leichte oder schwere Atome mit den übrigen vorkommenden Atomen verknüpft sind, oder es sich um Bindungen von recht unterschiedlicher Bindungsenergie handelt. Diese Frequenzen bezeichnet man als charakteristische Gruppenfrequenzen.

Sind dagegen Atome von annähernd gleicher Masse durch ähnliche Bindungskräfte miteinander verknüpft, so sind die einzelnen



Schwingungen nicht mehr voneinander unabhängig. Man findet dann gekoppelte Schwingungen, bei denen die Absorptionsfrequenzen nicht mehr nach

$$(1) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ = red. Masse

k = Kraftkonstante

in einfacher Beziehung stehen.

Das Ausmaß einer solchen Schwingungskopplung kann man sowohl theoretisch, als auch experimentell untersuchen.

Theoretisch geht man dermaßen vor, daß man eine Normalkoordinaten-Analyse durchführt, indem man die Kraftkonstanten der Bindungen und Bindungswinkel ähnlicher Moleküle in einen mehr oder weniger vereinfachten Potentialansatz der zu betrachtenden Molekel einführt und dann diese Parameter so lange variiert, bis eine möglichst vollständige Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen resultiert. Diese Methode, die es gestattet, sowohl die Verrückungen der einzelnen Atome bei den verschiedenen Schwingungen, als auch die Schwingungskopplungen zu bestimmen, ist nur bei kleinen oder hochsymmetrischen Molekeln exakt durchführbar, da die ungenügende Kenntnis der innermolekularen Wechselwirkungen vielatomiger Molekeln zu einer beträchtlichen Unsicherheit der mathematischen Ansätze führt.

Experimentell verfährt man wie folgt: Man substituiert ein ganz bestimmtes Atom der Molekel durch ein schwereres oder leichteres, stabiles Isotop und untersucht, welche Absorptionen in ihren Frequenzen verändert werden. In einer derart markierten Verbindung sind Molekülgeometrie und Kraftkonstanten die gleichen wie bei der unmarkierten Verbindung; Frequenzverschiebungen haben ihre Ursache allein in den Massenunterschieden der einzelnen markierten Atome. Nach R.KÜBLER, W.LÜTTKE und S.WECKHERLIN³¹⁾ ist die Größe der Isotopenverschiebung einer Bande dann ein Maß dafür, wie stark sich das markierte Atom bei der betreffenden Normalschwingung mitbewegt.

Für den einfachen zweiatomigen Oszillator A—B ergibt sich die Schwingungsfrequenz zu

$$(1) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k = Kraftkonstante der Bindung zwischen A und B,
 μ = die reduzierte Masse von A und B

$$(2) \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Bei der isotopen Molekel A'-B, in der A durch A' substituiert ist, ergibt sich für die reduzierte Masse

$$(3) \quad \mu' = \frac{m_{A'} \cdot m_B}{m_{A'} + m_B}$$

und die Eigenfrequenz ν' zu

$$(4) \quad \nu' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu'}}$$

Das Verhältnis der Frequenzen von un- und markierter Substanz ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (4) zu

$$(5) \quad \mathcal{F} = \frac{\nu}{\nu'} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

Man bezeichnet $\mathcal{F}$ als Isotopiefaktor.

Durch Vergleich der aus Gleichung (5) berechneten maximalen und der gemessenen Frequenzverschiebung kann man auf den Kopplungsgrad schließen. Ist dieser groß, so versagt die Annahme von charakteristischen Gruppenfrequenzen, da man in diesem Falle auch erhebliche Frequenzbeeinflussungen von Schwingungen erhält, die nicht unmittelbar mit dem Isotop verknüpft sind.

2) Molekülsymmetrie der Acetylacetonate

Die Ergebnisse einer Reihe bisher veröffentlichter Kristallstrukturuntersuchungen an Metall-acetylacetonaten sind in Tabelle 5 aufgeführt, wobei neben den ermittelten C=O- und C=C-Bindungslängen, die Standardabweichungen σ und die angewandte Methode - zwei- oder dreidimensional - angegeben sind.

Tabelle 5: C=O- und C=C-Bindungslängen (Å) einiger Acetylacetonate.

Komplex	d(C-O)	C·10 ³	d(C-C)	C·10 ³	Meth.	Lit.
Be(aca) ₂	1,215	40	1,315	40	2 D	32)
	1,265		1,365			
	1,230		1,335			
	1,250		1,350			
Fe(aca) ₃	1,26	20	1,38	20	2 D	33)
	1,26		1,39			
Fe(aca) ₃	1,272		1,376		3 D	34)
	1,259		1,374			
	1,245		1,381			
Mn(aca) ₃	1,255	14	1,395	17	3 D	35)
	1,299		1,396			
	1,282		1,396			
	1,315		1,367			
	1,298		1,379			
	1,280		1,336			
Cr(aca) ₃	1,244	16	1,393	21	3 D	36)
	1,255		1,396			
	1,272		1,384			
	1,282		1,390			
	1,271		1,366			
	1,252		1,398			
Zr(aca) ₄	1,264	16	1,395	18	3 D	37)
	1,276		1,404			
Cu(aca) ₂	1,24				2 D	38)
	1,29					
Cu(aca) ₂	1,25		1,38		2 D	39)
	1,30		1,44			

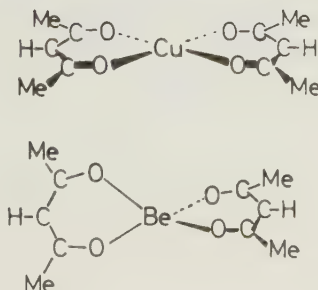
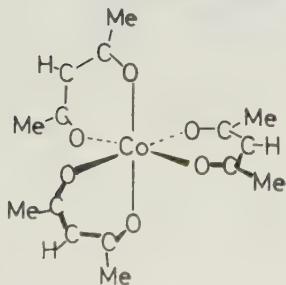
Wenn auch die bisher veröffentlichten Untersuchungen am Kupfer(II)-acetylacetonat geringe, aber doch signifikante Unterschiede in den einzelnen C=C- und C=O-Bindungslängen ergaben, so kann dieses Ergebnis nicht unbedingt als Beweis einer unsymmetrischen Struktur - R.WEST und R.RILEY ³⁾ - herangezogen werden. Einer Privatmitteilung von L.F.DAHL ⁴⁰⁾ zufolge sind die entsprechenden Bindungen im Kupferkomplex innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 0,02 \text{ \AA}$ gleich, das Molekül ist aber nicht eben. Die 5 C-Atome liegen außerhalb der Ebene der 4 Sauerstoffatome, um so den intermolekularen Cu—CH - Abstand auf $3,09 \text{ \AA}$ aufzuweiten.

Trotz dieser auch an anderen Acetylacetonaten festgestellten Abweichung von einer ebenen Molekülstruktur erscheint es gerechtfertigt, den Acetylacetonaten je nach Anzahl der Acetylacetonreste, die mit einem Metallatom verbunden sind, die in Tabelle 6 angegebene Symmetrie zuzuschreiben.

Tabelle 6

Komplextyp $\text{Me}(\text{aca})_x$	Beispiel	Molekülsymmetrie	Anzahl der Gerüstatome	Anzahl der IR-aktiven Schwingungen
1 : 1	$\text{Li}(\text{aca})$	C_{2v}	8	15
1 : 2	$\text{Cu}(\text{aca})_2$	V_h	15	18
1 : 2	$\text{Be}(\text{aca})_2$	C_{2v}	15	34
1 : 3	$\text{Co}(\text{aca})_3$	D_3	22	30 ^{x)}

x) 20 Schwingungen sind zweifach entartet



Sieht man von den H-Atomen ab, so bauen sich die Komplexe aus acht (5 C, 2 O, 1 Me), fünfzehn bzw. zweiundzwanzig Atomen auf. Man darf sich aber nun nicht verleiten lassen, den mehrkernigen Komplexen eine erheblich größere Anzahl von Schwingungsfrequenzen im IR-Spektrum zuzuschreiben. Die nach der bekannten Formel $Z = 3N - 6$ erhaltene Anzahl Z der Normalschwingungen - N = Anzahl der Atome - wird nämlich bei Molekülen mit Symmetrieelementen durch die Auswahlregel sowohl im IR-, als auch im Raman-Spektrum verringert. So sind trotz der gleichen Anzahl von Atomen von den 39 Normalschwingungen des Beryllium-acetylacetonates 34, dagegen im Falle des Kupfer(II)-acetylacetonates nur 18 Normalschwingungen IR-aktiv. Der Grund liegt, wie schon oben angedeutet, in der höheren Symmetrie des Kupferkomplexes.

3) Einteilung und Abzählung der Normalschwingungen des Kupfer(II)-acetylacetonates.

Kupfer(II)-acetylacetonat stellt einen nahezu ebenen Viererkomplex durch dsp^2 -Hybridisierung dar; die Molekülsymmetrie ist V_h .

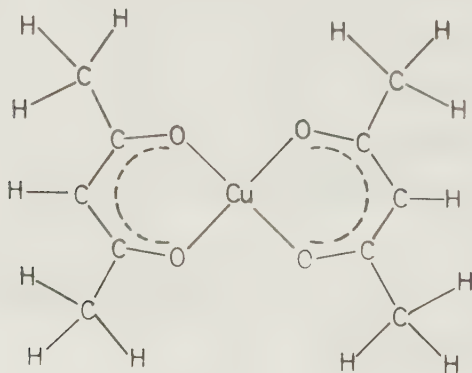


Abb. 5

Es erscheint gerechtfertigt, zur Einteilung und Abzählung der Normalschwingungen den zweiten Ligandring zu vernachlässigen, da man durch die eingangs erwähnte Ähnlichkeit der IR-Spektren der verschiedenen Acetylacetonate sowohl in Bandenzahl als auch Frequenzlage annehmen muß, daß Kopplungen der beiden Liganden über das gemeinsame Metallatom, abgesehen natürlich von den Kupfer-Sauerstoff-Valenz- und Sauerstoff-Kupfer-Sauerstoff-Deformationsschwingungen, sehr klein sind.

Ein derart vereinfachter Kupfer(II)-Komplex besitzt nur noch die Symmetrie C_{2v} , die enthaltenen Symmetrieelemente $C_2(z)$, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$ sind in Abb. 6 mit eingezeichnet.

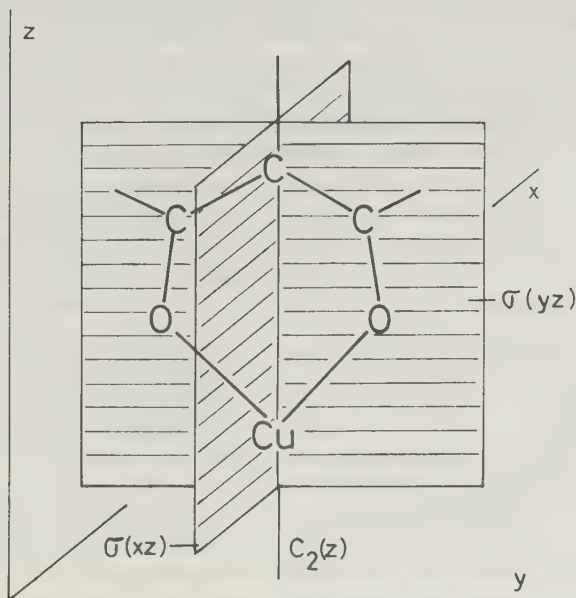


Abb. 6

Unter Vernachlässigung der H-Atome der beiden Methylgruppen erhält man 21 Normalschwingungen, die sich wie in Tabelle 7 angegeben, auf die Schwingungsklassen A_1 , A_2 , B_1 , B_2 wie folgt verteilen:

Tabelle 7

Rasse	Symmetriecharakter			Auswahlregeln		Anzahl der Eigenschwingungen		
	C_2^z	$\bar{G}(xz)$	$\bar{G}(yz)$	IR	Ra	$\vee$	δ	γ
A_1	s	s	s	M_z	p	5	3	-
A_2	s	as	as	ia	dp	-	-	2
B_1	as	s	as	M_x	dp	-	-	4
B_2	as	as	s	M_y	dp	4	3	-

$\vee$ = Valenzschwingung

δ = ebene Deformationsschwingung

γ = nicht ebene Deformationsschwingung

Die ebenen, nicht symmetrischen Schwingungen von Molekülen mit C_{2v} -Symmetrie werden in der Literatur unterschiedlichen Schwingungsklassen (B_1 oder B_2) zugeordnet. In dieser Arbeit werden sie nach N.B.COLTHUP, L.M.DALY und S.E.WIBERLY⁴¹⁾ als B_2 -Schwingungen bezeichnet.

Zwei der Normalschwingungen (A_2) sind inaktiv in Absorption, die restlichen 19 trennen sich in 9 Valenzschwingungen $\vee$ (5 A_1 , 4 B_2), 6 ebene Deformationsschwingungen δ (3 A_1 , 3 B_2) und 4 nichtebene Deformationsschwingungen γ (4 B_1) auf.

Eine weitere Unterteilung der zu erwartenden Absorptionen kann man mit Hilfe des umfangreichen Vergleichsmaterial empirisch wie folgt vornehmen:

Die 9 Valenzschwingungen kann man unterteilen in

- a) 1 Valenzschwingung der C-H-Gruppe
Frequenzbereich $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$
- b) 4 Valenzschwingungen des O-C-C-C-O-Gerüsts
Frequenzbereich $1650 - 1200 \text{ cm}^{-1}$
- c) 2 Valenzschwingungen der beiden C-CH₃-Gruppen
Frequenzbereich $1100 - 800 \text{ cm}^{-1}$
- d) 2 Valenzschwingungen der Cu-O-Bindungen
Frequenzbereich unter 500 cm^{-1}

Die 6 ebenen Deformationsschwingungen kann man in

- e) 1 Deformationsschwingung der C-H-Gruppe
Frequenzbereich $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$
- f) 5 Deformationsschwingungen des Kerngerüsts
Frequenzbereich unter 700 cm^{-1}

und die 4 nichtebenen Deformationsschwingungen in

- g) 1 Deformationsschwingung der C-H-Gruppe
Frequenzbereich $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und
- h) 3 Deformationsschwingungen des Kerngerüsts
Frequenzbereich unter 500 cm^{-1}

trennen.

Zu diesen 19 Normalschwingungen muß man noch die Schwingungen der Methylgruppen hinzuzählen.

Die 9 Eigenschwingungen einer Methylgruppe des Kupferkomplexes sind 3 Valenz und 3 Spreizschwingungen und je eine Pendel-, Kipp- und Torsionsschwingung. Dabei ist in Rechnung gestellt, daß die jeweils zweifache Entartung der antisymmetrischen Valenz-, antisymmetrischen Spreiz- und der Pendel- oder Knickschwingung durch das Vorliegen eines ebenen Moleküls aufgehoben ist. Die einzelnen Schwingungsformen der CH₃-Gruppe sind in Abb. 7 skizziert, wobei neben den jeweiligen Schwingungsklassen auch die Frequenzbereiche angegeben sind, in denen die Absorptionen zu erwarten sind.

I					
II	$\nu_{as}^{\parallel}$	$\nu_{as}^{\perp}$	ν_s	$\rho^{\parallel}$	$\rho^{\perp} = \gamma$
III	3050-3000	3000-2950	2970-2920	900 - 880	1150-1100
	Valenzschwingungen			Pendelschwingungen	
I					
II	$\delta_{as}^{\parallel}$	$\delta_{as}^{\perp}$	δ_s	τ	
III	1460-1460	1440-1400	1390-1360	< 250	
	Deformationsschwingungen			Torsions- schwingung	

Abb. 7 : Schwingungsformen der CH_3 -Gruppe

- I Form $\parallel$ parallel zu $\sigma(xy)$
- II Kurzbezeichnung
- III Frequenzbereich (cm^{-1}) $\perp$ senkrecht zu $\sigma(xy)$

Da das Molekül zwei CH_3 -Gruppen symmetrisch zur Molekülachse enthält, muß daraus eine Aufspaltung jeder einzelnen Schwingungsfrequenz in zwei Komponenten resultieren, da die entsprechenden Schwingungen beider Methylgruppen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch zueinander erfolgen können.

Von den $2 \times 9 = 18$ Normalschwingungen sind aber auch hier die zwei der Schwingungsklasse A_2 in Absorption inaktiv. Ferner kann man erwarten, daß die Aufspaltung in jeweils zwei Komponenten recht klein ist, da die beiden CH_3 -Gruppen durch die C-C-C-Kette voneinander getrennt sind. Experimentell feststellbare Aufspaltungen sind dagegen von Molekülen bekannt, bei denen 2 Methylgruppen durch ein gemeinsames C-Atom miteinander verbunden sind. P.CORSE und J.H.SCHACHTSCHNEIDER ⁴²⁾ fanden z.B. für das Aceton folgende Methyl-Spreizschwingungsfrequenzen:

	A_1	A_2	B_1	B_2
σ_{as}	1438	1432	1438	1456
σ_{s}	1360	-	-	1363

Die vorstehend durchgeführte Auftrennung innerhalb der einzelnen Schwingungsarten - Valenz-, ebene- und nichtebene Deformationsschwingungen - ist vertretbar. So sind die zu erwartenden Schwingungsfrequenzen der Untergruppen a) - d) der Valenzschwingungen so weit voneinander getrennt, daß keine nennenswerte Schwingungskopplung unter ihnen auftreten sollte. Das gleiche gilt auch für den Fall der Deformationsschwingungen.

Betrachtet man aber alle $19 + 16 = 35$ zu erwartenden Frequenzen in ihrer Gesamtheit (Abb.8),

$2\nu_{\text{CH}_3}$		$\delta_{\text{CH}_3}, \delta_{\text{CH}_3}$	ρ_{CH_3}	$3\delta(\text{Gerüst})$
ν_{CH}	A_1	$2\nu(\text{O-C-G-G-O})$	$\nu_{\text{G-CH}_3}$	$\nu_{\text{Cu-O}}$
	A_2	inaktiv in Absorption		
ν_{CH_3}		δ_{CH_3}	γ_{CH_3}	γ_{CH}
	B_1			7CH_3
				$3\gamma(\text{Gerüst})$
$2\nu_{\text{CH}_3}$		δ_{CH_3}	δ_{CH}	ρ_{CH_3}
	B_2	$2\nu(\text{O-C-G-G-O})$	$\nu_{\text{G-CH}_3}$	$2\delta(\text{Gerüst})$
				$\nu_{\text{Cu-O}}$
3000	2000	1500	1000	500
				$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$

Abb. 8

so erkennt man sofort, daß insbesondere zwischen 1600 und 900 cm^{-1} und unter 700 cm^{-1} starke Kopplungen zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen auftreten können. Da eine Schwingungskopplung nur zwischen Schwingungen auftreten kann, die zur gleichen Schwingungsklasse gehören, ist aus Abb.8 ersichtlich, daß zwar die CH_3 -Kipp- und die C-H-Kippschwingung fast reine Normalschwingungen sein müssen, dagegen z.B. die beiden B_2 -Valenzschwingungen des O-C-C-C-O-Gerüsts mit den B_2 -Komponenten der CH_3 -Spreizschwingungen, der ebenen C-H-Pendel- und mit der B_2 -Komponente der C- CH_3 -Schwingung koppeln können. Ebenfalls ist zu erwarten, daß

die Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen mit den ebenen Deformationsschwingungen koppeln.

Wie schon öfters erwähnt, berechneten K.NAKAMOTO und Mitarbeiter ⁵⁾ die einzelnen Schwingungskopplungen des Kupferkomplexes durch eine Normalkoordinaten-Analyse. Dazu behandelten sie den Komplex ebenfalls als einen 1:1 -Komplex und berücksichtigten nur die Schwingungen in der Molekülebene. Die von den Autoren gefundene Verteilung der potentiellen Energie auf die einzelnen Symmetriekoordinaten S_x ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

A_1	1	2	3	4	5	6	7	Beschreibung
S_1	<u>1.000</u>	0,188	<u>0,827</u>	0,023	0,049	0,027	0,007	ν_s C=O
S_3	<u>0,361</u>	<u>1,000</u>	<u>0,369</u>	0,000	<u>0,351</u>	0,071	0,004	ν_s C=C
S_5	0,029	<u>0,852</u>	<u>1,000</u>	<u>0,535</u>	<u>0,517</u>	0,000	0,000	ν_s C-R
S_7	0,019	0,019	0,250	<u>0,971</u>	<u>1,000</u>	0,296	0,044	ν_s Cu-O
S_{10}	0,135	0,084	0,087	<u>0,384</u>	0,167	1,000	0,005	δ_s C-R
S_{14}	0,003	0,144	<u>0,401</u>	<u>1,000</u>	0,024	0,022	<u>0,646</u>	ring δ
S_{17}	0,066	0,007	0,188	0,037	0,168	0,001	<u>1,000</u>	ring δ
S_{18}	0,020	0,001	0,424	0,135	0,086	0,009	0,119	ring δ
	1554	1274	937	684	455	-	-	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$
B_2	8	9	10	11	12	13	14	Beschreibung
S_2	<u>0,324</u>	<u>1,000</u>	<u>0,351</u>	0,103	0,008	0,031	0,082	ν_{as} C=O
S_4	<u>1,000</u>	0,127	0,195	0,099	0,032	0,027	0,001	ν_{as} C=C
S_6	0,009	0,197	<u>0,309</u>	<u>1,000</u>	0,004	0,028	0,000	ν_{as} C-R
S_{12}	0,093	<u>0,985</u>	<u>1,000</u>	0,008	0,014	0,003	0,000	δ CH
S_8	0,004	0,026	0,030	0,055	<u>0,840</u>	0,001	<u>1,000</u>	ν_{as} Cu-O
S_{11}	0,041	0,056	0,002	0,015	<u>1,000</u>	<u>0,274</u>	<u>0,547</u>	δ_{as} C-R
S_{15}	0,000	0,026	0,010	0,001	0,052	0,000	0,060	ring δ
S_{16}	0,026	0,043	0,001	0,040	<u>0,332</u>	<u>1,000</u>	0,038	ring δ
	1580	1464	1190	937	654	-	-	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$

Diese berechneten Schwingungskopplungen sollten sich dermaßen experimentell bestätigen lassen, daß bei ^{18}O -Substitution die Verschiebung der Schwingungsfrequenz bei 1530 cm^{-1} 3 mal größer sein muß als die der Schwingungsfrequenz bei 1580 cm^{-1} . Die Banden bei 937 , 684 und 654 cm^{-1} und insbesondere die Absorption bei 455 cm^{-1} sollten ebenfalls beträchtliche Verschiebungen bei ^{18}O -Substitution aufweisen.

Substitution des H-Atoms am mittleren C-Atom durch Deuterium müßte einerseits zu einer Verschiebung der ebenen C-H-Deformationsschwingungsfrequenz annähernd um den Faktor 1,4, andererseits aber auch die Bande bei 1464 cm^{-1} - 50% $\sigma(\text{C-H})$ -Charakter - stark beeinflussen.

Markierung der Methyl- und Carbonylkohlenstoffe sowie des mittleren C-Atoms durch ^{13}C und Ersatz der H-Atome der Methylgruppen durch Deuterium sollten das Bild der Schwingungskopplungen vollends abrunden und damit eine eindeutige Schwingungszuordnung ermöglichen.

4) Die Schwingungsspektren der isotopen Kupfer(II)-
acetylacetonate und die daraus resultierende
Bandenzuordnung.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und aus dem Umstand, daß der Kupferkomplex außer in KBr nur in Chloroform vermessen werden konnte, soll die Diskussion der Spektren in den Frequenzbereichen $1650 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, $1200 - 750 \text{ cm}^{-1}$ und dem Gebiet unter 750 cm^{-1} gesondert vorgenommen werden.

Der Kupferkomplex weist zwischen 3100 und 2800 cm^{-1} eine Reihe von Banden auf, die der C-H-Valenzschwingung am mittleren C-Atom und den antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungskomponenten der Methylgruppen zuzuordnen sind. Wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Kupferkomplexes in CCl_4 und CS_2 (Lösungsmittel, die für IR-spektroskopische Untersuchungen in diesem Gebiet besonders geeignet sind) und der Undeutlichkeit der Bandenstrukturen in KBr wurden die isotopen Komplexe in diesem Frequenzbereich nicht untersucht.

Die Unterschiede zwischen den in Lösung und in KBr aufgenommenen Spektren sind insbesondere im Carbonylgebiet auffällig (Abb.9). So verschwindet die in KBr zwischen den Banden bei 1580 und 1530 cm^{-1} auftretende Absorption bei 1554 cm^{-1} vollkommen. Überraschend ist ferner, daß die in KBr recht intensive Bande bei 1354 cm^{-1} in Lösung ebenfalls vollständig untertaucht. Es sei hier vorweggegriffen, daß es sich bei dieser Absorption um die A_1 - und B_2 - Komponente der symmetrischen Spreizschwingung der CH_3 -Gruppen handelt (s.S.37); das Verschwinden in Lösung ist deshalb umso weniger verständlich. Allgemein stellt man fest, daß die Banden in Lösung schärfer sind, besonders deutlich zu sehen an der breiten Bande zwischen 1440 und 1400 cm^{-1} .

Mit Ausnahme der Bande bei 1354 cm^{-1} wird deshalb im ersten Frequenzbereich $1650 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ nur auf die in Lösung registrierten Spektren eingegangen.

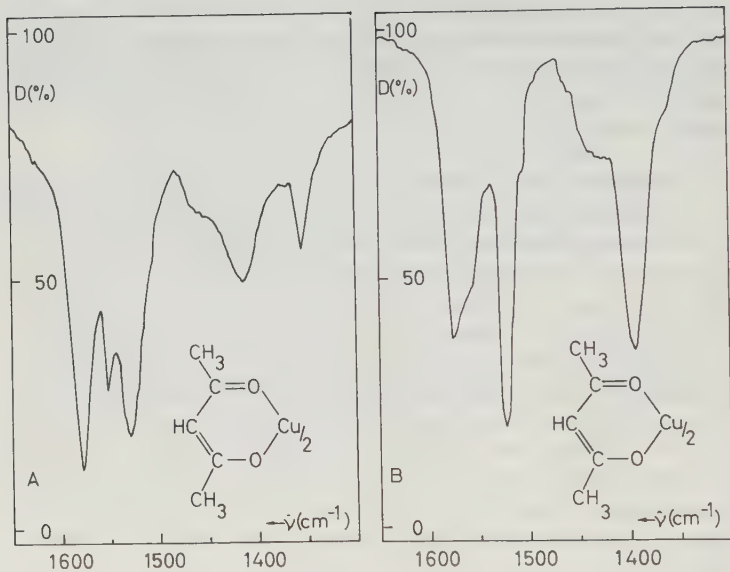
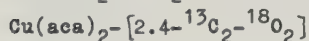
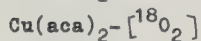
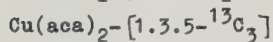
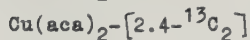
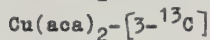
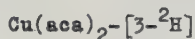


Abb. 9: IR-Spektren von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr (Abb. 9 A) und CHCl_3 (Abb. 9 B).

In den Abb. 10 bis 25 sind sämtliche in CHCl_3 und KBr aufgenommenen Spektren folgender isotopen Kupfer(II)-acetylacetonate aufgezeichnet:



Dabei wurde jeweils das Spektrum der unmarkierten Verbindung, unter den gleichen Bedingungen registriert, gestrichelt eingezeichnet.

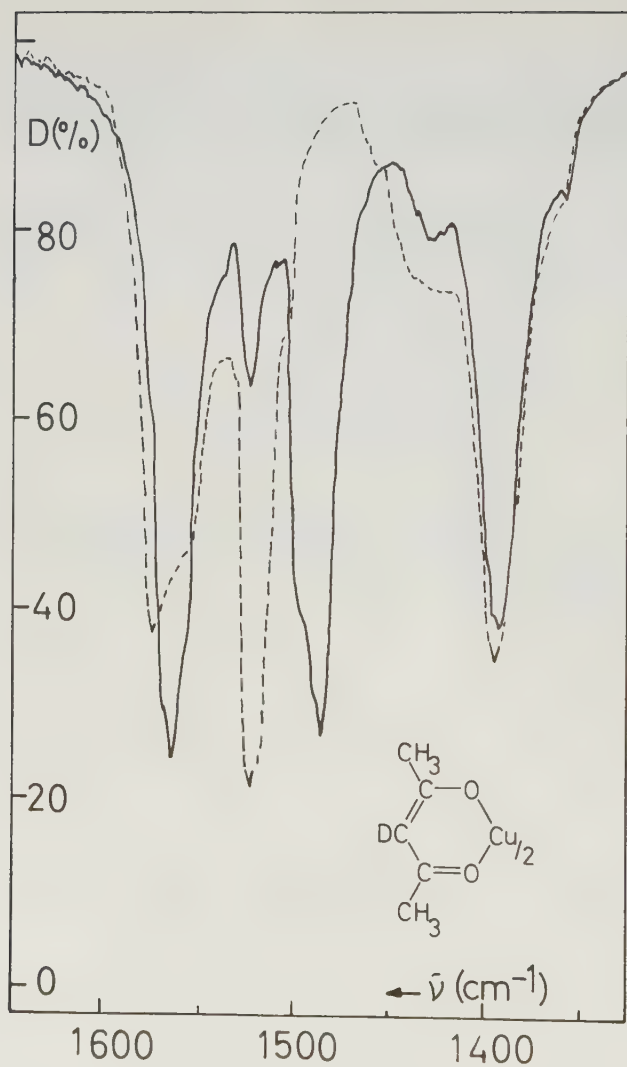


Abb. 10: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl_3 , — $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, ---- unmarkiert

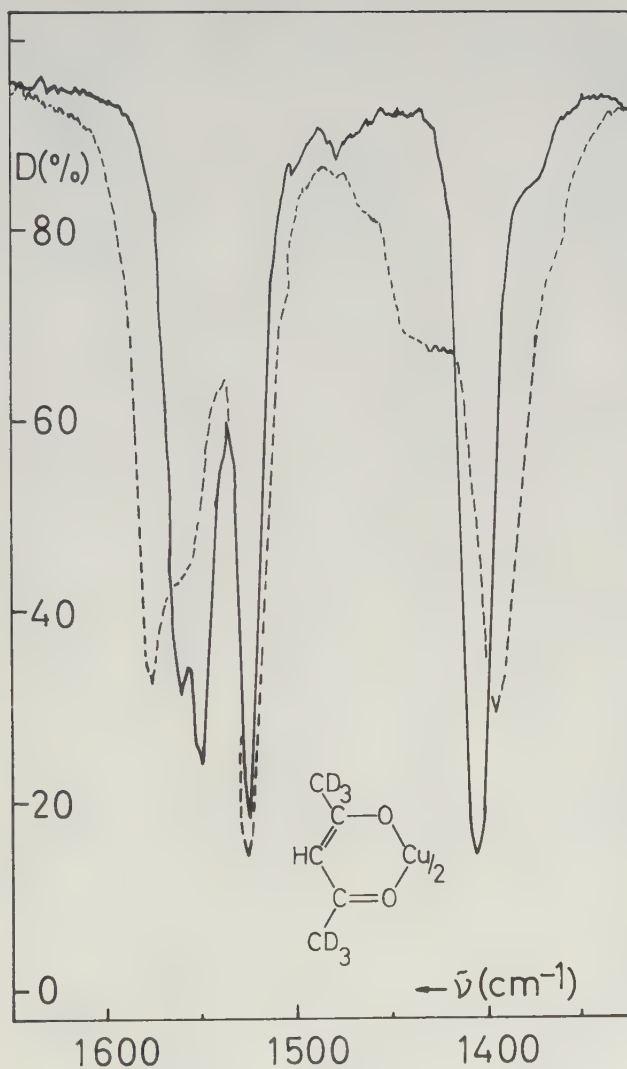


Abb. 11: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl_3 , — 1,1,1,5,5,5- $^2\text{H}_6$ -markiert, ---- unmarkiert

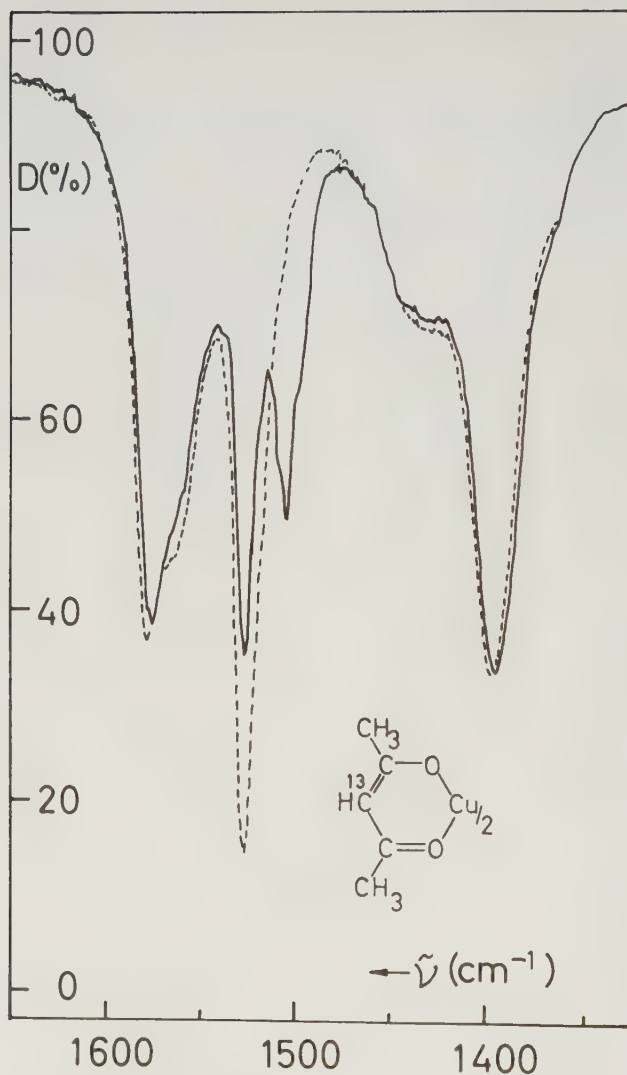


Abb. 12: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl_3 , ——— $3\text{-}^{13}\text{C}$ -markiert, ----- unmarkiert

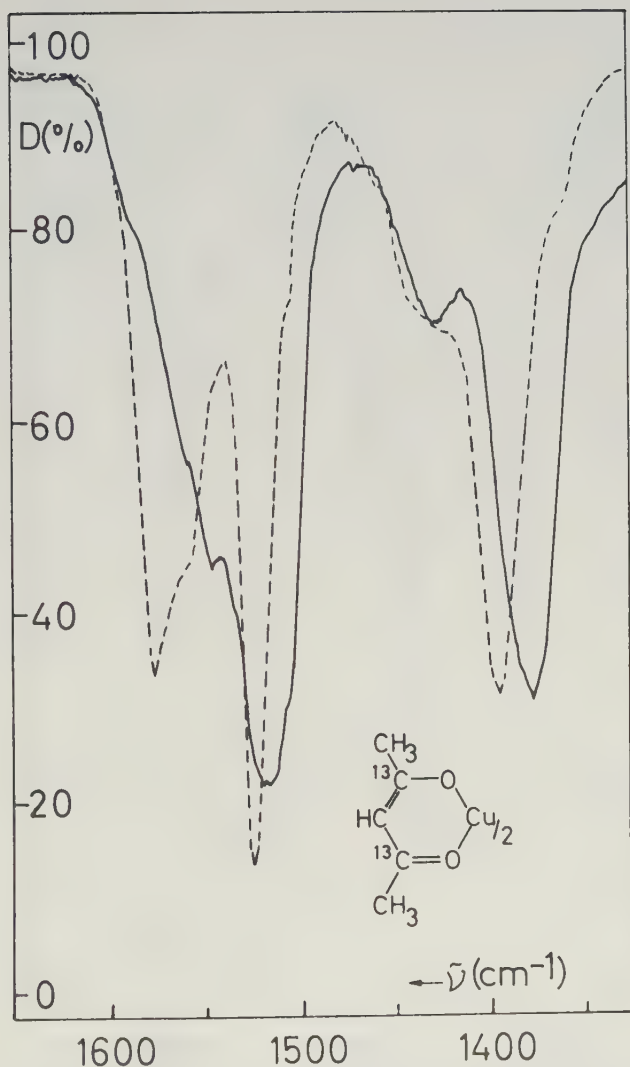


Abb. 13: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl₃, — 2,4-¹³C₂-markiert, ---- unmarkiert

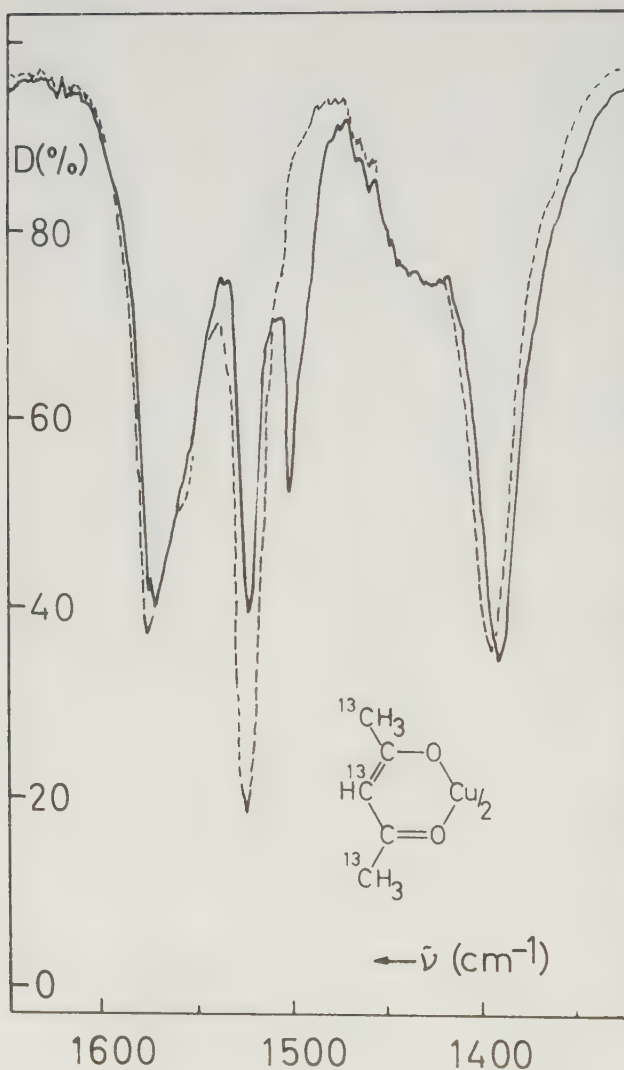


Abb. 14: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl₃, — 1.3.5-¹³C₃-markiert, ---- unmarkiert

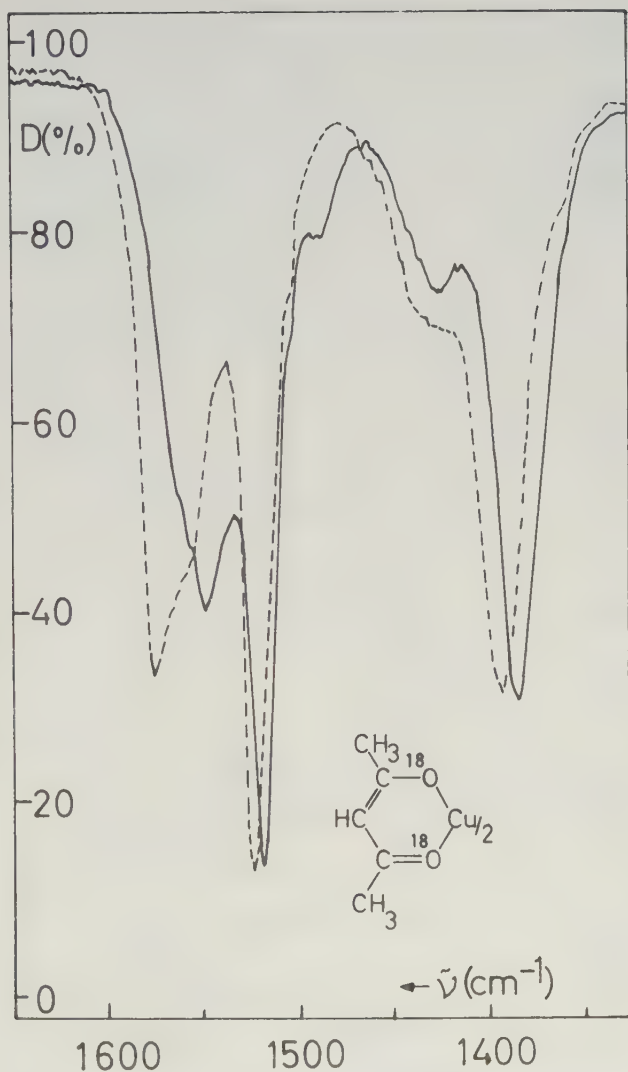


Abb. 15: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat
in CHCl₃, — ¹⁸O₂-markiert, ---- unmarkiert

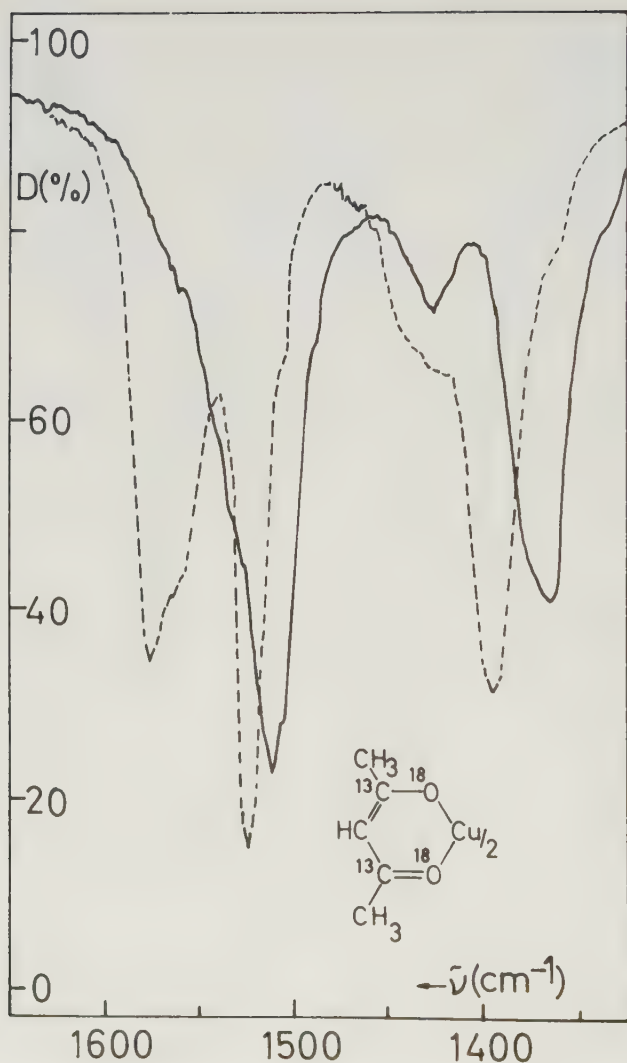


Abb. 16: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl₃, — 2.4-¹³C₂-¹⁸O₂-markiert, ---- unmarkiert

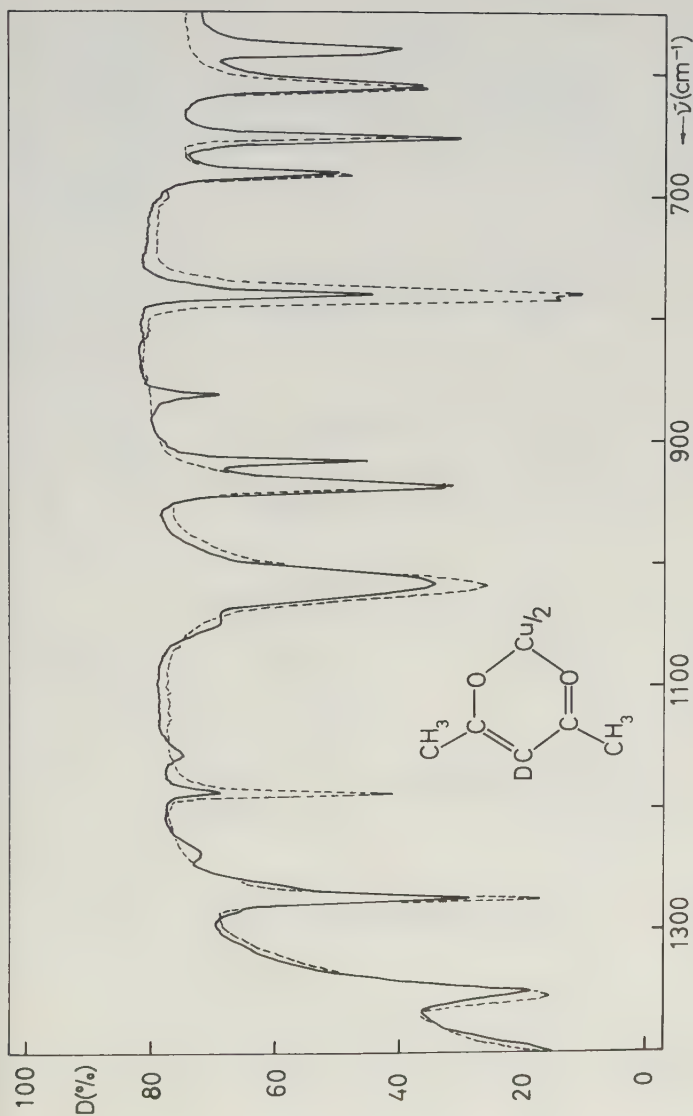


Abb. 17: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 3-²H-markiert, ---- unmarkiert

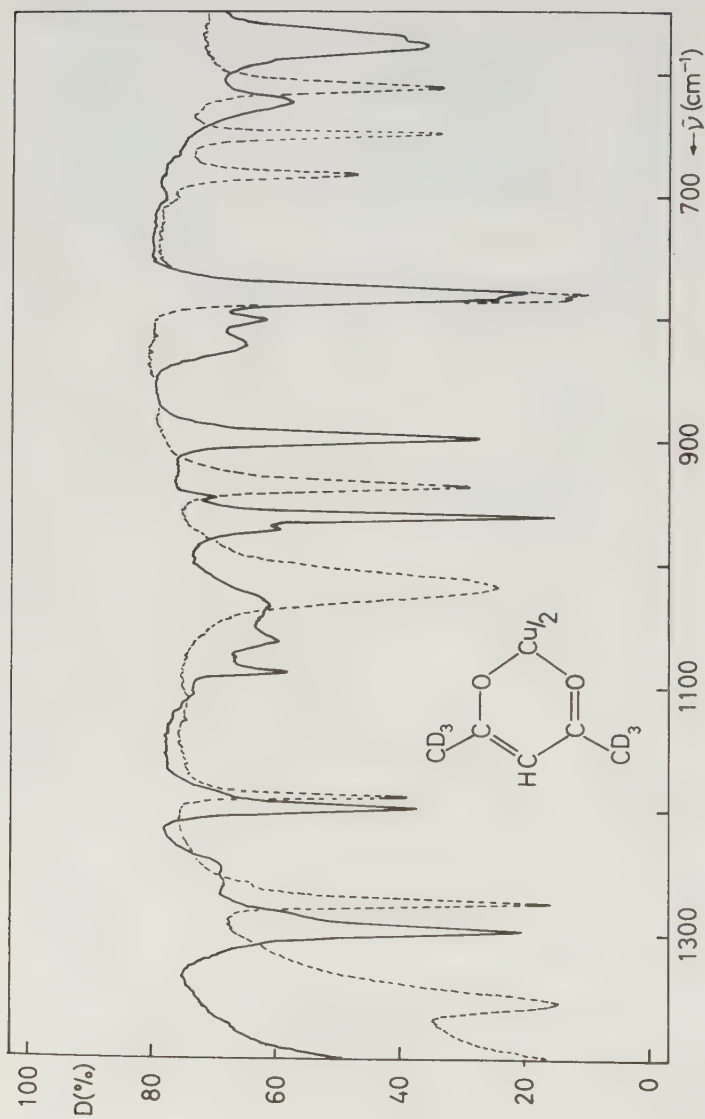
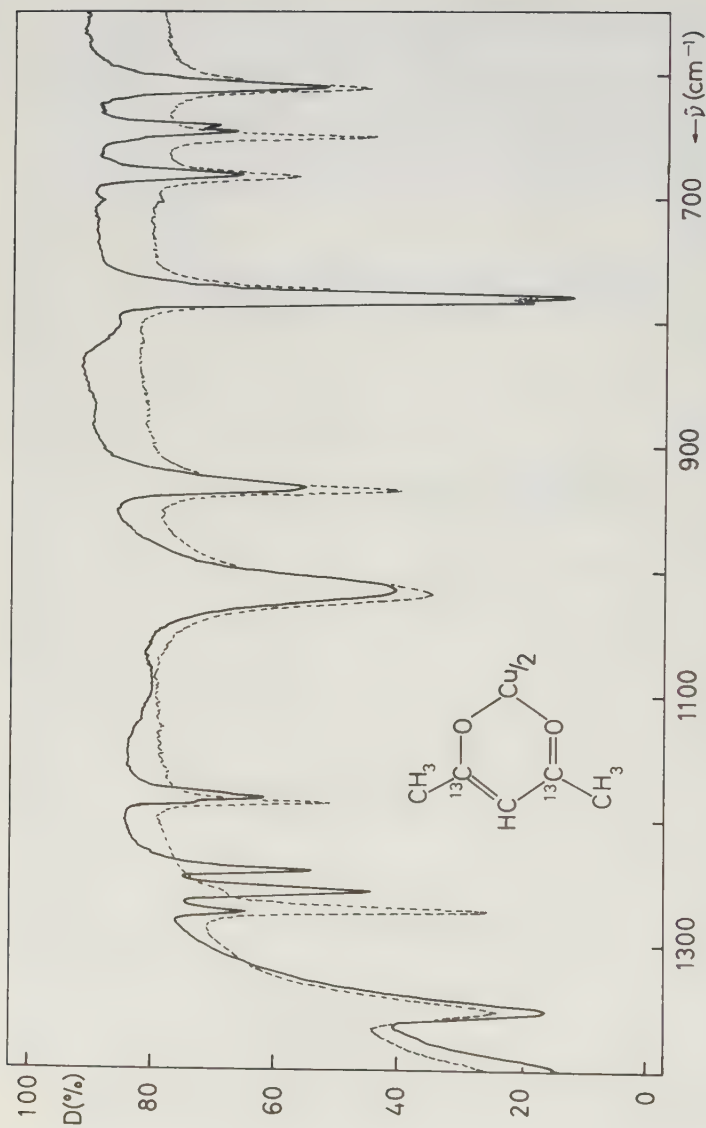


Abb. 18: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 1,1,1,5,5,5- $^2\text{H}_6$ -markiert, - - - - - unmarkiert



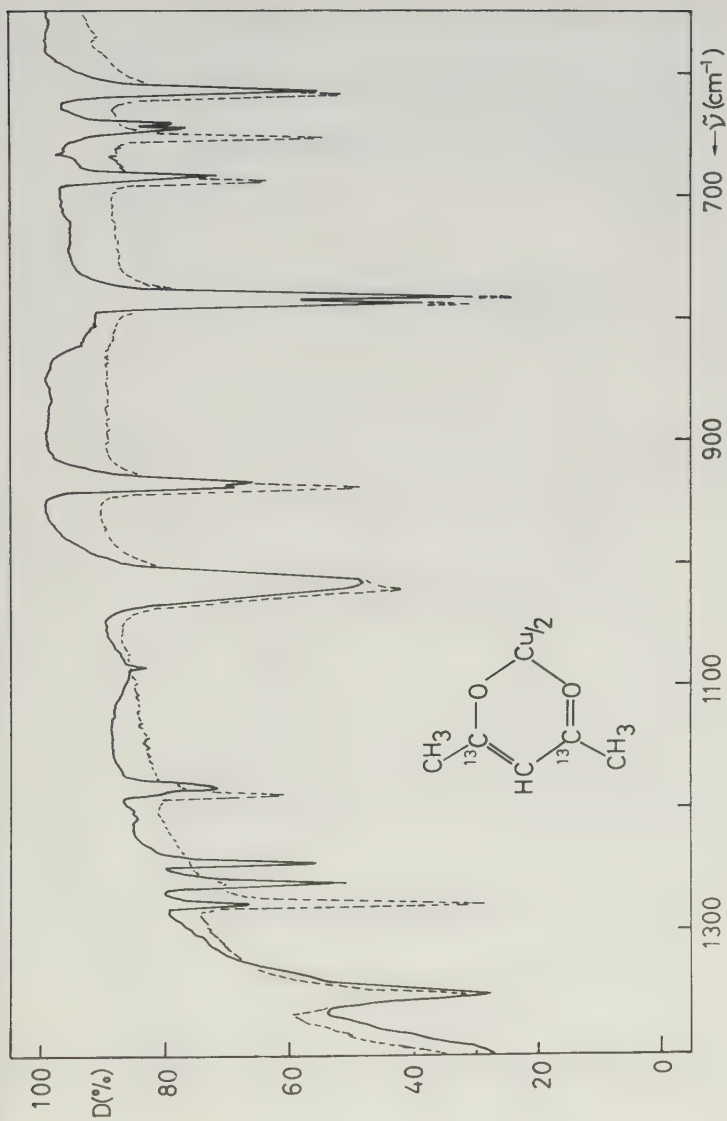


Abb. 21: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr bei -148°C

— 2,4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

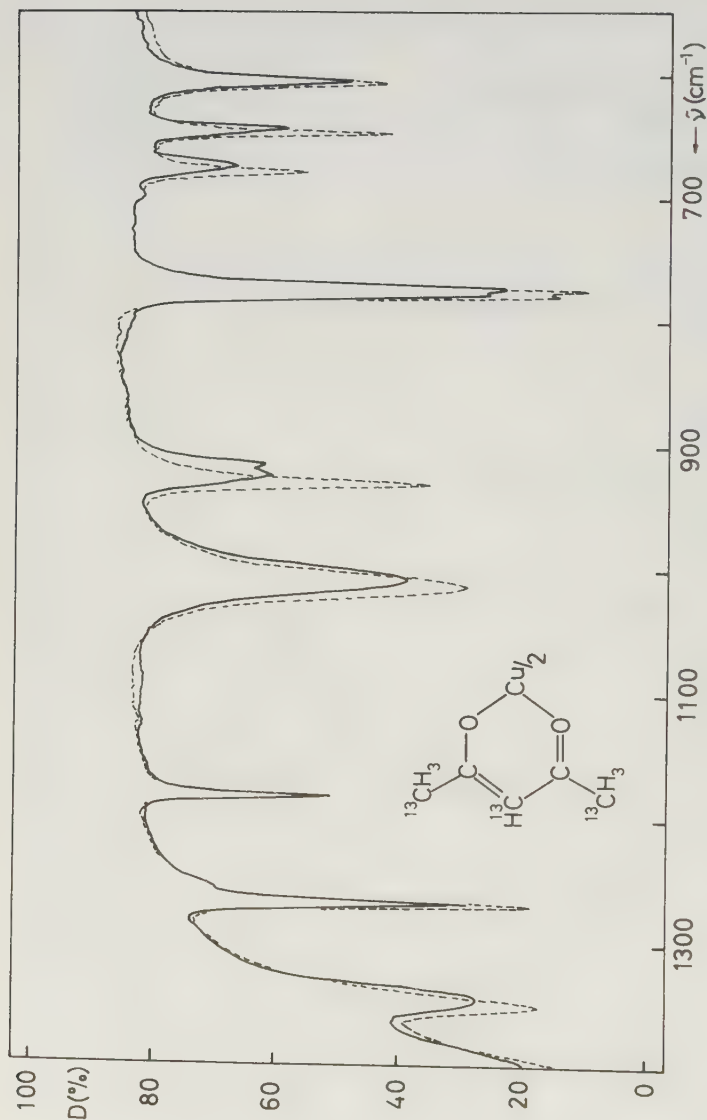


Abb. 22: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 1,3,5-¹³C₃-markiert, ---- unmarkiert

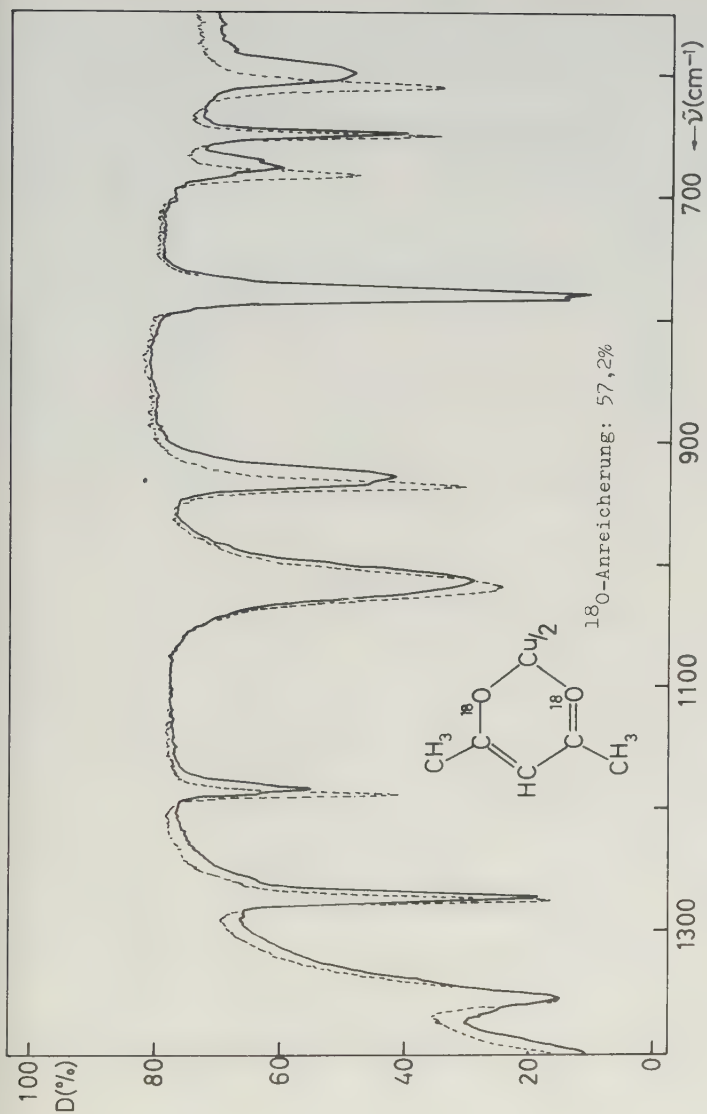


Abb. 23: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 ——— $^{18}\text{O}_2$ -markiert, ----- unmarkiert

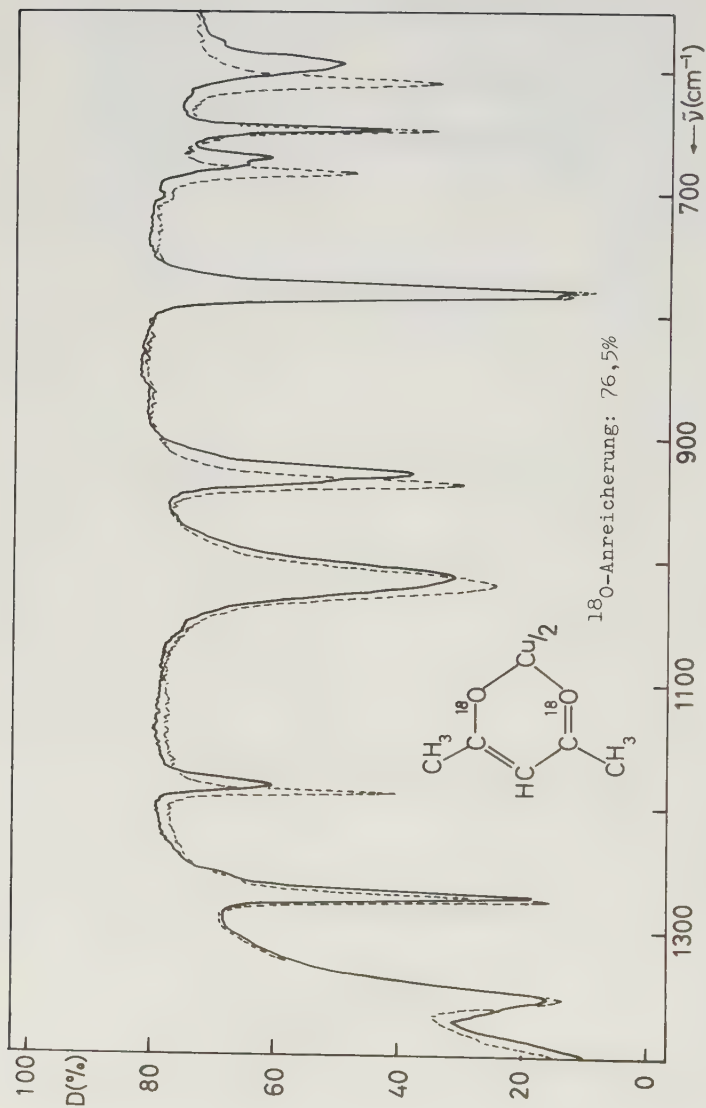


Abb. 24: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — $^{18}\text{O}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

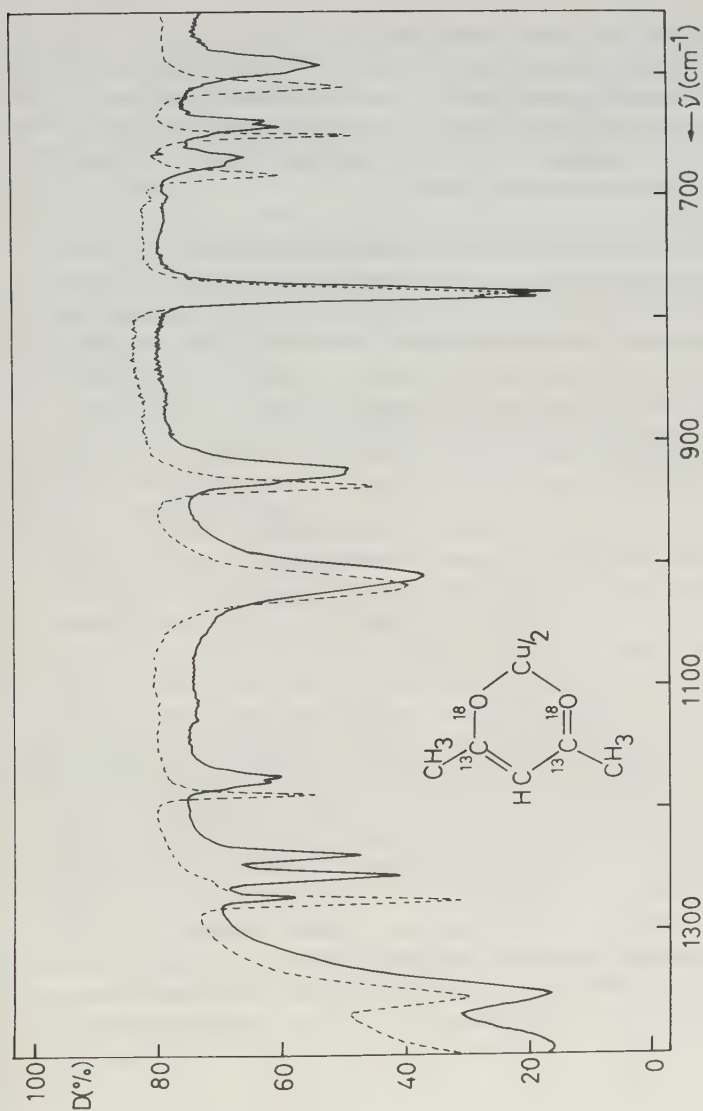


Abb. 25: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 2,4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

a) Frequenzbereich 1650 - 1200 cm⁻¹

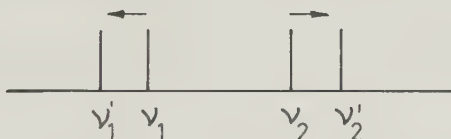
In diesem Bereich erwartet man die Absorptionen der 4 Valenzschwingungen des O-C-C-C-O - Gerüsts und die der CH₃-Spreizschwingungen, während die ebene Deformationsschwingung der C-H - Gruppe gegen 1200 cm⁻¹ absorbieren kann.

In Tabelle 9 sind die gemessenen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$, die geschätzten Intensitäten J und die Frequenzverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ sämtlicher in Lösung aufgenommenen Spektren der Isotopen Komplexe aufgeführt. In Spalte 24 und 25 sind die Zuordnungen von R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ und K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ angegeben, Spalte 26 gibt die auf Grund der vorliegenden Ergebnisse erfolgte Zuordnung wieder.

Die auffallendsten Frequenzverschiebungen treten im Falle der hexadeuterierten Verbindung auf. Kleine Verschiebungen von 1 - 2 cm⁻¹ zu kürzeren Wellenlängen kommen häufig bei Isotopenmarkierungen vor, können aber vernachlässigt werden. Die Verschiebungen der Bande bei 1397 cm⁻¹ um + 9 cm⁻¹ und die der Bande bei 1281 cm⁻¹ um + 23 cm⁻¹ bereiten dagegen zunächst Schwierigkeiten in der Interpretation. Nach der Regel von F.HUND ⁴³⁾ gilt nämlich folgender Satz: Wird in einem System von Massenpunkten an irgendeiner Stelle eine Masse vergrößert, dann können die Frequenzen des neuen Systems nur gleich oder kleiner sein, verglichen mit denen des Ausgangssystems. Der experimentelle Befund steht hierzu in Widerspruch. Man kommt aber weiter, wenn man sich folgendes vor Augen führt: Die neu auftretenden Banden bei 1406 und 1304 cm⁻¹ liegen in unmittelbarer Nähe der Absorptionen der CH₃-Spreizschwingungen des unmarkierten Moleküls. Diese Schwingungen erfolgen,

wie auf Seite 37 diskutiert, zwar symmetrisch oder antisymmetrisch zur C-CH₃-Achse, führen aber zu je einer Schwingungskomponente der Klasse A₁, B₁ und B₂ (σ_{asCH_3}) bzw. A₁ und B₂ (σ_{sCH_3}) des Gesamtmoleküls. Auf Grund der ebenfalls schon diskutierten geringen Frequenzaufspaltung der einzelnen Komponenten findet die Gerüstschwingungsfrequenz bei 1406 cm⁻¹, sei sie nun eine Schwingungsfrequenz der Klasse A₁ oder B₂, je eine Komponente der antisymmetrischen und der symmetrischen CH₃-Methylschwingungen, mit denen sie koppeln kann. Die Bande bei 1304 cm⁻¹ kann dagegen nur merklich mit der entsprechenden Komponente der symmetrischen CH₃-Spreizschwingung koppeln.

Das Ergebnis einer Schwingungskopplung ist, daß die höherfrequente Komponente ν_1 zu kleineren Wellenlängen, die niederfrequente Komponente ν_2 dagegen zu größeren Wellenlängen formal verschoben wird.



Bezeichnen ν_1 und ν_2 die beiden sich beeinflussenden Normalschwingungen, so stellen ν_1' und ν_2' die daraus resultierenden Absorptionsbanden dar, wobei die Verschiebungen nicht symmetrisch erfolgen müssen und ν_1' und ν_2' keine verschobenen reinen Normalschwingungen sind, sondern Schwingungen, die beide Normalschwingungen ν_1 und ν_2 in bestimmten Verhältnissen enthalten.

Die Erklärung der gefundenen positiven Verschiebung der beiden erwähnten Banden liegt nun auf der Hand.

Tabelle 9

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), geschätzte Intensitäten I und Frequenz-

^{12}C			$2.4-^{13}\text{C}_2$			$1.3.5-^{13}\text{C}_3$			$3-^{13}\text{C}$			$^{18}\text{O}_2$		
$\tilde{\nu}$	I		$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
1578	8		1548	6	30	1575	8	3	1575	8	3	1552	7	26
1527	10		1520	9	7	1526	8	1	1527	8	0	1522	10	5
						1504	6	23	1505	6	22			
1430	4		1430	4	0	1430	4	0	1430	4	0	1429	4	1
1397	8		1378	8	19	1394	8	3	1394	8	3	1388	9	9
1354 ^x	4		1352 ^x	2	2	1350 ^x		4	1354 ^x		0	1354 ^x		0
1281	3		1281	1	0	1279	3	2	1280	3	1	1277	3	4
			1264	2	17									
			1247	1	34									

^x in KBr

verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Kupfer(II)-acetylacetonat in CHCl_3										
$2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2$			$3-^2\text{H}$			$1.1.1.5.5.5-^2\text{H}_6$			Zuordnung nach	
$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	Mecke ⁹⁾	Nakamoto ⁵⁾ diese Arbeit
			1567	10	11	1561	8		$\nu_1(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu_{\text{S}}(\text{C}=\text{O})$
						1552	9			
1514	10		1527	4	0	1526	10	1	$\nu_2(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$
			1489	10	38					
										$\nu(\text{C}=\text{O})$
1429	4	1	1430	4	0				$\nu_3(\text{C}-\text{O})$	$\delta^+(\text{CH})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1367	7	30	1394	10	3	1406	10	+9	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1352 ^x	4	2	1353 ^x	4	1				$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$
1277	1	4	1280	2	1	1304	3	+23	$\nu_4(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{C})$ $\nu_{\text{S}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$
1260	2	21								$+\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1243	1	38								

Die Gerüstschwingung ν_2 bei 1406 cm^{-1} koppelt im Falle der unmarkierten Verbindung mit der antisymmetrischen CH_3 -Spreizschwingung ν_1 . Da $\nu_1 > \nu_2$ gilt, ist die Verschiebung für ν_2 negativ, die Bande wird zu größeren Wellenlängen verschoben. ν_2 koppelt aber auch noch mit der entsprechenden Komponente der symmetrischen CH_3 -Spreizschwingung ν_3 . Da $\nu_2 > \nu_3$ ist, wird ν_2 nach kleineren Wellenlängen verschoben, die Verschiebung ist also positiv.

Die Gerüstschwingung ν_4 bei 1304 cm^{-1} dagegen koppelt nur mit der entsprechenden Komponente der symmetrischen CH_3 -Spreizschwingung ν_3 . Da $\nu_4 < \nu_3$ ist, wird ν_4 zu größeren Wellenlängen verschoben.

Es ist nun auch verständlich, daß ν_2 wegen der gleichzeitigen positiven und negativen Schwingungskopplung weniger stark verschoben wird, als es für ν_4 der Fall ist.

Bei den Absorptionen des unmarkierten Kupferkomplexes bei 1397 und 1281 cm^{-1} handelt es sich also offenbar um die verschobenen Frequenzen ν_2' und ν_4' . Substitution der H-Atome der Methylgruppen durch Deuterium hebt aber diese Schwingungskopplung auf. Die Spreizschwingungen der CD_3 -Gruppen absorbieren nämlich um $1070 - 1050\text{ cm}^{-1}$, eine Kopplung ist dann nur in untergeordnetem Maße möglich. Dadurch kehren die Frequenzen ν_2' und ν_4' in die Lage der ungestörten Frequenzen ν_2 und ν_4 zurück, wobei $\nu_4 > \nu_4'$ und $\nu_2 > \nu_2'$ ist.

Diese Vorstellung über die positiven Bandenverschiebungen sei durch ein Beispiel, bei dem ein gleicher experimenteller Befund rechnerisch bestätigt wurde, bekräftigt.

Die antisymmetrische C-C-C - Valenzschwingung des Acetons absorbiert bei 1218 cm^{-1} , im Falle des Hexadeuteroacetons dagegen bei 1244 cm^{-1} , es tritt also auch hier trotz Massenvergrößerung eine Verschiebung von 26 cm^{-1} nach kleine-

ren Wellenlängen ein. Die von P.COSSEE und J.H.SCHACHT-SCHNEIDER ⁴²⁾ mittels eines Urey-Bradley-Kraftfeldes berechnete Potentialverteilung auf die einzelnen Symmetriekoordinaten ist folgende:

Molekül	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Verteilung der Potentiellen Energie		
Aceton	1218	s(70)	u(47)	$\mathcal{E}$ (13)
[² H ₆]-Aceton	1244	s(72)	$\mathcal{E}$ (25)	B(5)

Beschreibung: s: ν_{as} C-C $\mathcal{E}$: $\delta \text{ } \text{>C=O}$
 u: δ_{s} CH₃ B: ρCH_3

Man erkennt, daß der erhebliche Anteil der symmetrischen B₂-CH₃-Spreizschwingung der Bande bei 1218 cm⁻¹ des Acetons beim Übergang zum Hexadeuteroacetylacetons verschwindet. Dies führt zur Aufhebung der Kopplung und damit zu einer kurzwelligen Bandenverschiebung.

Aus Tabelle 9 ersieht man sofort, daß die 1. Bande bei 1578 cm⁻¹ den höchsten C=O-Valenzschwingungscharakter aller Schwingungen in diesem Frequenzbereich hat. Zwar ist die Verschiebung bei ¹⁸O-Substitution mit -26 cm⁻¹ kleiner, als die bei ¹³C-Markierung - 30 cm⁻¹ -, während man auf Grund der größeren Massenänderung bei ¹⁸O-Substitution eine stärkere Frequenzbeeinflussung als bei ¹³C-Markierung erwartet. Aber einen gleichen Effekt beobachtete schon G.J.KARABAT-SOS ⁴⁴⁾ im Falle des ¹³C- und ¹⁸O- markierten Di-isopropylketons. Die Ursache für beide Fälle ist darin zu suchen, daß neben dem überwiegenden Anteil einer C=O-Valenzschwingung noch eine C-C-C-Valenzschwingung an dieser Molekülschwingung beteiligt ist.

Die Beeinflussung der Bande bei 1578 cm^{-1} bei gleichzeitigem ^{18}O - und $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Austausch ist so stark, daß die erste intensive Bande erst bei 1514 cm^{-1} liegt und damit die zweite Bande überlagert, die bemerkenswert wenig beeinflusst wird. Eine Angabe über die Verschiebung der beiden Banden ist dadurch sehr ungenau, sie muß aber für die erste Bande mindestens -60 cm^{-1} betragen. Hinzu kommt, daß die nur $52,5\%$ ige ^{13}C - und $74,5\%$ ige ^{18}O -Anreicherung zu einem Gemisch von 25 verschiedenen isotopen Molekülen führt - die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches ist auf Seite 21 angegeben - die zu untereinander verschiedenen Frequenzverschiebungen führen. In der Vielzahl dieser Schwingungsfrequenzen liegt auch die Ursache der relativ breiten Bandenstruktur der verschobenen Bande bei 1514 cm^{-1} .

Während schon der hohe C=O-Charakter der ersten Bande die Zuordnung von K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ bezweifeln läßt, beweist die minimale Verschiebung dieser Bande durch $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Markierung von $-2,0\text{ cm}^{-1}$, daß die Zuordnung dieser Autoren falsch ist. Gerade eine antisymmetrische Valenzschwingung des C-C-C - Gerüsts sollte besonders stark auf die Massenänderung des mittleren C-Atoms ansprechen. So ergibt die in VIII. durchgeführte Berechnung an einem isolierten C-C-C - Modell eine Verschiebung der antisymmetrischen C-C-C - Valenzschwingung bei ^{13}C -Markierung des mittleren C-Atoms von $23,4\%$. Bei dem von den Autoren angegebenen 75% igem C-C-C - Charakter müßte die Verschiebung der Bande bei 1578 cm^{-1} also annähernd -28 cm^{-1} betragen.

Eine derart starke Frequenzbeeinflussung findet man aber bei der zweiten Absorption bei 1527 cm^{-1} . Diese Bande wird durch $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Markierung nach 1504 cm^{-1} verschoben. Die relativ geringen Frequenzänderungen durch $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Substitution sprechen einmal für eine nur geringe Kopplung mit der entsprechenden C=O-Valenzschwingung, andererseits für den antisymmetrischen Charakter der vorliegenden Schwingung.

Der Einfluß des Deuteriumaustausches am mittleren C-Atom auf die beiden ersten Banden - 11 bzw. -38 cm^{-1} - erscheint zunächst beträchtlich. Bedenkt man aber, daß die Massenänderung bei H/D - Austausch 100%, die bei $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ dagegen nur 8% beträgt, so erhält man für den ersteren Fall einen Isotopiefaktor g von 1,36, im zweiten Fall dagegen nur von 1,02. Daraus kann man abschätzen, daß die gefundenen Frequenzänderungen nur 2,6% bzw. 9,5% des theoretischen Wertes betragen. Die Kopplung ist demnach trotz des im Spektrum deutlich zu erkennenden Effektes gering.

Während die relativ schwache Frequenzänderung durch 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung darauf hindeutet, daß die Schwingungsfrequenz bei 1527 cm^{-1} B_2 -Charakter hat, kann man aus den Frequenzänderungen der Bande bei 1578 cm^{-1} keine Schlüsse auf deren Schwingungsklasse machen. Man ist zwar allgemein bestrebt, der antisymmetrischen Schwingung eine höhere Frequenz als der entsprechenden symmetrischen Schwingung zuzuschreiben, was aber nicht berechtigt ist.

Da weder das Raman-Spektrum noch das IR-Spektrum des im Gaszustand aufgenommenen Kupfer(II)-Komplexes Auskunft über die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Absorptionen geben, wurde die Richtung der Übergangsmomente der Schwingungen in diesem Bereich an orientierten Molekülen bestimmt. Dazu ließ man den in CHCl_3 gelösten Komplex in eine $2 \cdot 10^{-2}$ cm starke Polyäthylenfolie eindiffundieren und streckte nach Entfernen des Lösungsmittels die Folie um das Neunfache. Dadurch wurden die in der Folie beliebig angeordneten länglichen Kupfer(II)-Komplex-Moleküle orientiert (Abb. 26a und 26b), wobei man annehmen muß, daß sich die gelösten Moleküle mit ihrer Längsachse bevorzugt in der Streckrichtung ausrichten. Durch diese Orientierung des Gelösten tritt ein Dichroismus auf, aus dem man die Richtung der Übergangsmomente der einzelnen Absorptionsbanden bestimmen kann.

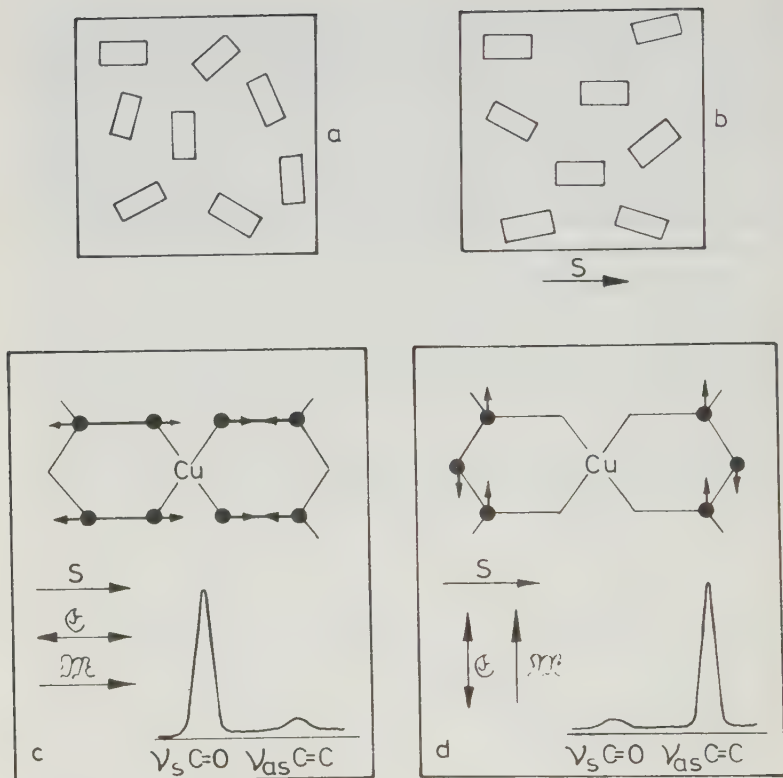


Abb. 26: a) Schema der beliebigen Orientierung von länglichen Molekülen $\square$ in einer ungestreckten Folie.

b) Schema der in Streckrichtung S bevorzugten Orientierung von länglichen Molekülen $\square$ in einer gestreckten Folie.

c) d) Erläuterungen im Text auf Seite 70 .

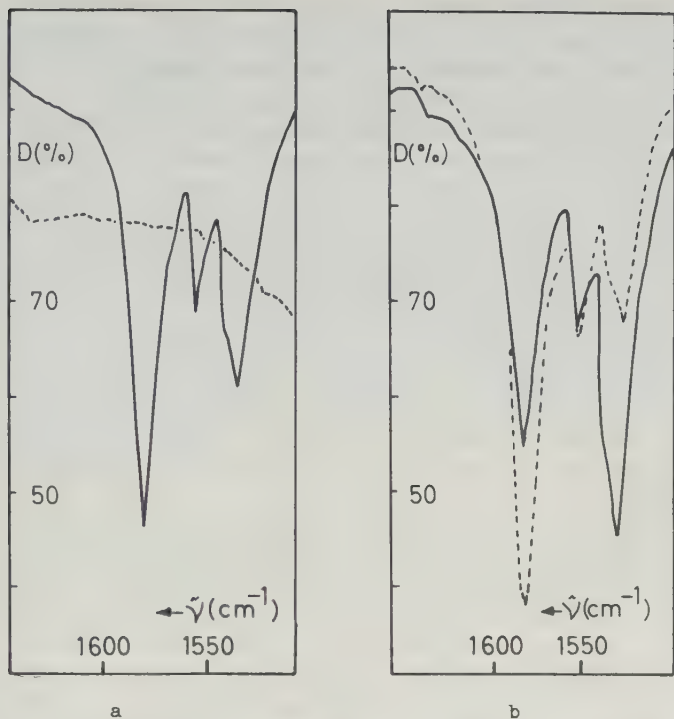


Abb. 27: a) — IR-Spektrum von $\text{Cu}(\text{aca})_2$ in gestreckter Polyäthylenfolie, Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, ohne Polarisator gegen Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.
 ----- IR-Spektrum einer gestreckten Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ gegen Luft.

b) IR-Spektrum von $\text{Cu}(\text{aca})_2$ in gestreckter Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ gegen Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, mit Polarisator,

— = $\epsilon \perp S$, ----- = $\epsilon \parallel S$

Wie schon öfters erwähnt, ordnen K. NAKAMOTO und Mitarbeiter ⁵⁾ die zweite Bande im Carbonylgebiet der Acetylacetonate der symmetrischen C=O-, die erste Bande der antisymmetrischen C=C-C-Valenzschwingung des Ringgerüstes zu. Da aus den durchgeführten Markierungen eindeutig hervorgeht, daß die erste Bande eine C=O-Valenzschwingungsfrequenz ist, war anzunehmen, daß sie der A_1 -Klasse angehört, die zweite Bande dagegen der Klasse B_2 . In Abb. 26c und 26d sind die C=O- und C=C-C-Schwingungsformen (A_1 bzw. B_2) und die jeweilige Richtung des Übergangsmomentes eines in Streckrichtung ausgerichteten Moleküls wiedergegeben. In Abb. 26c ist das Verhalten der beiden Absorptionen gegenüber linear polarisiertem Licht für den Fall $\vec{\epsilon} \parallel S$ (elektrischer Vektor des Meßlichtes parallel zur Folienstreckrichtung), in Abb. 26d für den Fall $\vec{\epsilon} \perp S$ skizziert, wobei völlige Ausrichtung aller Moleküle in der Streckrichtung angenommen wurde.

Abb. 27b zeigt das mit linear polarisiertem Licht ($\parallel$ und $\perp$ zur Streckrichtung) aufgenommene Absorptionsspektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in einer gestreckten Polyäthylenfolie. Aus dem Dichroismus der beiden Banden folgt, daß die Absorption bei 1578 cm^{-1} der A_1 -, die Bande bei 1527 cm^{-1} der B_2 -Schwingungsklasse angehört. (Die schwache Bande bei 1554 cm^{-1} ist darauf zurückzuführen, daß statt der gewünschten Lösung einzelner Moleküle Kristallite des Komplexes in der Folie vorliegen, da diese Bande im KBr-Spektrum, aber nicht in Lösung auftritt.)

Das IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in einer gestreckten Polyäthylenfolie bei der Aufnahme ohne Polarisator zeigt Abb. 27a, in der auch das IR-Spektrum einer substanzfreien Polyäthylenfolie wiedergegeben ist. Man erkennt, daß in dem untersuchten Frequenzbereich die Eigenabsorption des Folienmaterials gering ist.

Mit Hilfe der durch die verschiedenen Isotopenmarkierungen erhaltenen Frequenzänderungen und der Untersuchungen mit linear polarisiertem Licht muß man die Absorption bei 1578 cm^{-1} der symmetrischen $\text{C}=\text{O}$ -Valenz-, die zweite Bande bei 1527 cm^{-1} der antisymmetrischen $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ - Valenzschwingung zuordnen.

Die relativ schwache und breite Bande bei 1464 cm^{-1} im KBr-Spektrum des Kupfer(II)-acetylacetonates verschiebt sich in Lösung nach 1430 cm^{-1} , die intensive breite Bande bei 1415 cm^{-1} nach 1397 cm^{-1} . Trotz der großen Intensitätsunterschiede dieser beiden Banden wurde sowohl von K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ als auch von R.MECKE und E.FUNCK ⁹⁾ die schwache Bande der 3. Valenzschwingung des $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ - Gerüsts, die intensive Bande dagegen der antisymmetrischen CH_3 -Spreizschwingung zugeordnet.

Schon das in Lösung aufgenommene Spektrum zeigt, daß diese Zuordnung falsch ist. So absorbiert die $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Spreizschwingung allgemein recht schwach - im Aceton ist die symmetrische CH_3 -Spreizschwingung viel intensiver als die antisymmetrische - und für den vorliegenden Fall ist für diese Schwingung kaum eine Frequenz unter 1400 cm^{-1} zu erwarten.

Die Spektren der isotopen Komplexe zeigen auch hier, daß die bisherige Zuordnung falsch ist. Bei allen Markierungen bleibt die schwache Bande bei 1430 cm^{-1} lagekonstant, nur im Falle der Methylgruppendeuterierung verschwindet diese Bande vollkommen. Die im Spektrum dieses Komplexes bei $1070 - 1050\text{ cm}^{-1}$ auftauchenden schwachen Banden werden den CD_3 -Spreizschwingungen zugeordnet, wobei es wahrscheinlich ist, daß die niederfrequente Bande der antisymmetrischen Schwingung angehört. Diese Verschiebungen entsprechen damit vollkommen denen der Methyl-Spreizschwingungen des Acetons beim Übergang zum Hexadeuteroaceton ⁴²⁾.

	A_1		A_2	B_1	B_2	
Aceton	1438	1360	1432	1438	1456	1363
$[\text{}^2\text{H}_6]\text{-Aceton}$	1053	1089	1037	1053	1056	1005

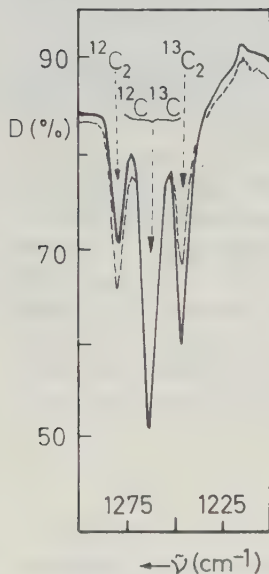
(Angabe in cm^{-1})

Die intensive Bande bei 1397 cm^{-1} zeigt dagegen einen allgemeinen Isotopeneffekt. Die bei $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Markierung gefundenen Verschiebungen sind gegenüber den anderen Masseneffekten so groß, daß man diese Absorption der zweiten C=O-Valenzschwingung zuschreiben kann. Hierzu wird man insbesondere durch die Ergebnisse am Palladium(II)-acetylacetonat bestärkt. Wie schon ausgeführt, besitzen Kupfer- und Palladiumkomplex die gleiche tetragonal-planare Struktur und sind im IR-Spektrum sowohl in Bandenzahl, -intensität und -struktur nahezu gleich. Während die $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ - und $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3$ -Markierung des Palladium-Komplexes zu den gleichen Frequenzverschiebungen der ersten beiden Banden wie beim Kupfer(II)-acetylacetonat führen, zeigt die 4. Bande bei 1390 cm^{-1} bei $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Substitution drei deutlich voneinander getrennte Banden (Abb. 65), die der unmarkierten, der einfach und der an beiden C-Atomen markierten Substanz entsprechen. Die Verschiebungen betragen -14 und -28 cm^{-1} , beweisen dadurch, daß diese beiden C-Atome stark an der vorliegenden Schwingung beteiligt sind. Bei dem Kupferkomplex ist die Bandenstruktur nicht so deutlich aufgelöst, aber die unsymmetrische, breite Absorption bei 1378 cm^{-1} läßt eine ähnliche Aufspaltung vermuten.

Eine deutliche Dreieraufspaltung der Bande bei 1281 cm^{-1} zeigt der $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -markierte Kupferkomplex. Auch hier wird die schwächste Bande bei 1281 cm^{-1} den 22,6% unmarkierten, die intensivste Bande bei 1264 cm^{-1} den 49,9% einfach markierten und die dritte Bande bei 1247 cm^{-1} den 27,6% zweifach markierten Substanz zugeordnet. Obwohl diese Zuordnung der drei Banden einleuchtend und auch durch die Theorie, wie später noch gezeigt wird, bestätigt wird, wurde sie dadurch experimentell bewiesen, daß ein nur zu 43,9% an ^{13}C angereichertes Präparat hergestellt wurde. Abb. 28 zeigt diese Bandengruppe für die beiden verschieden stark markierten Komplexe.

Die Intensitäten dieser drei Banden entsprechen dem aus der Anreicherung im Ausgangsmaterial berechneten statistischen Gemisch der isotoplen Moleküle.

Ausgangsmaterial	Statistisches Isotopengemisch (%)		
	$2.4-^{13}\text{C}_2$	$2-^{13}\text{C}-4-^{12}\text{C}$ $2-^{12}\text{C}-4-^{13}\text{C}$	$2.4-^{12}\text{C}_2$
$[1-^{13}\text{C}]$ Essigsäure			
52,5% ^{13}C	27,6	49,9	22,6
43,9% ^{13}C	19,3	49,2	31,5



— 52,5% ^{13}C
 ---- 43,9% ^{13}C

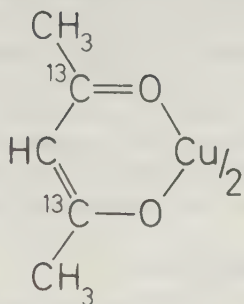


Abb. 28: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ im IR-Spektrum von verschieden stark $2.4-^{13}\text{C}_2$ -markiertem Kupfer(II)-acetylacetonat in CDCl_3 .

Die Aufspaltung beträgt ~ 17 und $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$, ist also symmetrisch. Da bis auf die schon ausführlich diskutierte positive Verschiebung der Bande durch Hexadeuterierung keine nennenswerten Frequenzbeeinflussungen bei den anderen Mar-

kierungen auftreten, muß diese Absorption in hohem Maße der symmetrischen Valenzschwingung der $C\equiv C$ - Teilgruppe des Moleküls entsprechen, die mit der A_1 -Komponente der symmetrischen CH_3 -Spreizschwingung schwach koppelt.

Daß trotz eines $C\equiv C$ - Bindungswinkels von nahezu 120° durch Substitution des mittleren C-Atoms durch das ^{13}C -Isotop nur eine Verschiebung von maximal -1.0 cm^{-1} auftritt, ist überraschend, fordert doch die Theorie für ein isoliertes $C\equiv C$ - Modell mit 120° Bindungswinkel für diesen Fall eine Frequenzänderung von 12,9%.

Auf dieses Problem und auf Fragen über die nahezu symmetrische Aufspaltung der Bande bei 2.4- $^{13}C_2$ -Markierung wird im Abschnitt VIII ausführlich eingegangen.

Die bisher noch nicht diskutierte Bande in diesem Frequenzbereich ist die in KBr recht intensive Absorption bei 1354 cm^{-1} , die in Lösung vollkommen untertaucht. Diese Bande wird bei 1.3.5-Markierung nach 1350 cm^{-1} hin verschoben, während sie bei 3- ^{13}C -, 2.4- $^{13}C_2$ - und auch bei $^{18}O_2$ -Substitution kaum verändert wird. Aus diesem Verhalten und insbesondere aus der Verschiebung nach $1070 - 1050\text{ cm}^{-1}$ bei Hexadeuterierung ist die Zuordnung als symmetrische CH_3 -Spreizschwingungsfrequenz bewiesen.

Zusammenfassung

Alle in diesem Frequenzbereich vorkommenden Absorptionen sind in guter Näherung Gruppenfrequenzen, wobei insbesondere die Gerüstfrequenzen bei 1530 und 1281 cm^{-1} fast ausschließlich der antisymmetrischen- bzw. der symmetrischen $C\equiv C$ - Valenzschwingung zuzuordnen sind.

Es ist allgemein üblich, die einzelnen Schwingungen eines Systems durch Pfeilbilder, die die Verrückungen der einzelnen Atome angeben, darzustellen. Da die experimentell bestimmten Isotopenverschiebungen der einzelnen Frequenzen

zwar unmittelbar Aussagen darüber machen, inwieweit das substituierte Atom bei der betreffenden Schwingung mitbewegt wird, aber über die Schwingungsrichtung zunächst keinerlei Auskunft geben, werden die Verrückungen der einzelnen Atome bei den verschiedenen Schwingungen wie folgt anschaulich dargestellt:

Markiert man die Größe der Verschiebung einer bestimmten Absorptionsbande durch einen Kreis entsprechender Größe um das durch ^{13}C oder ^{18}O markierte Atom in der Formel, so kommt man zu den in Abb. 29 angegebenen Schwingungsbildern, aus denen man entnehmen kann, wie stark sich jedes Atom an der jeweiligen Schwingung beteiligt.

Aus Abb. 29 wird deutlich, daß es sich bei den aufgeführten 4 Gerüstschwingungen um recht charakteristische Gruppenschwingungen handelt.

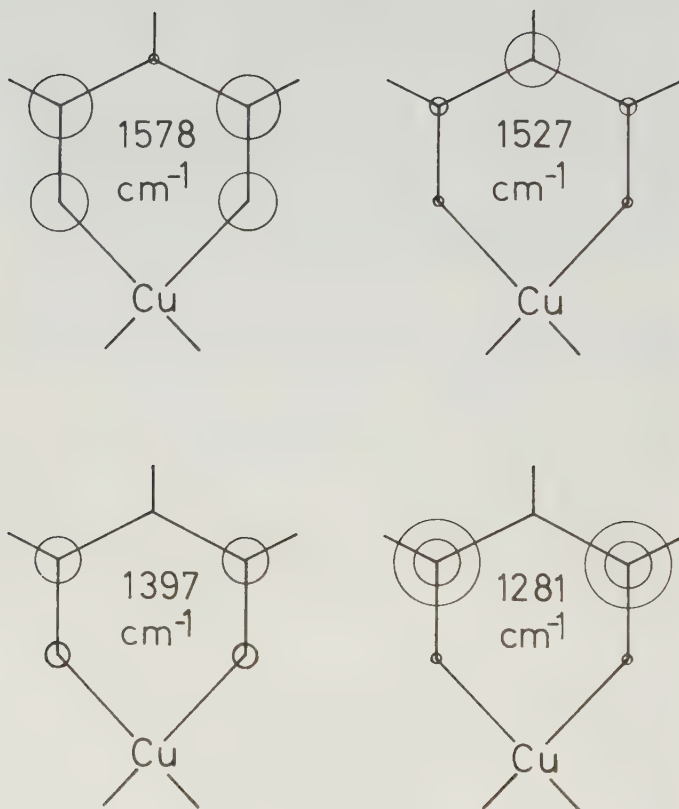


Abb. 29: Amplitudenbilder von vier IR-Frequenzen ^{13}C - und ^{18}O -substituierter Kupfer(II)-acetylacetonate.

b) Frequenzbereich 1200 - 700 cm^{-1}

Die in KBr gemessenen Spektren aller auf Seite 43 aufgeführten Kupfer(II)-acetylacetonate sind in den Abb. 17 - 25 (Seite 51 bis 59) dargestellt. Tabelle 10 enthält die gemessenen Frequenzen und Frequenzverschiebungen sowie die geschätzten Intensitäten der auftretenden Banden.

Wie schon ausgeführt, muß man in diesem Frequenzbereich die Absorptionen folgender Schwingungen erwarten:

- 2 Valenzschwingungen der beiden C-CH₃-Gruppen,
- 2 Deformationsschwingungen der CH-Gruppe,
- 2 Pendelschwingungen und
- 1 Kippschwingung der CH₃-Gruppen.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Aufspaltung der beiden Valenz- und die der beiden Pendelschwingungen wegen der relativ großen Isolierung der beiden Methylgruppen so klein sein kann, daß jeweils nur eine verbreiterte Absorption im Spektrum erscheint.

Man findet auch in der Tat in diesem Frequenzbereich nur 4 Absorptionsbanden, von denen die kurzwelligste bei 1189 cm^{-1} und die langwelligste, als Doppelbande auftretende Absorption bei 784 und 780 cm^{-1} auf Grund der Verschiebungen nach 918 bzw. 581 cm^{-1} durch Deuteriumaustausch am C-Atom 3 eindeutig schon von C.DJORDJEVIC, J.LEWIS und R.S.NYHOLM ²⁸⁾ der ebenen - bzw. der nicht ebenen Deformationsschwingung der CH-Gruppe zugeordnet wurden. Bei der höheren Absorption ist auffallend, daß sie relativ stark durch 2.4-¹³C₂ - und ¹⁸O₂ - Substitution beeinflußt wird, während die Markierung des C-Atoms der betreffenden C-H-Bindung - 3-¹³C - und 1.3.5-¹³C₃ - keine oder nur eine Verschiebung von -1 cm^{-1} bewirkt. Die Frequenzerhöhung bei Hexadeuterierung hat die gleiche Ursache, die auf Seite 61 schon eingehend diskutiert wurde.

Tabelle 10

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), geschätzte Intensitäten I und Frequenz-

^{12}C		$2.4-^{13}\text{C}_2$			$1.3.5-^{13}\text{C}_3$			$3-^{13}\text{C}$			$^{18}\text{O}_2$		
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
1275	9	1276	1	+1	1273	8	2	1275	8	0	1271	9	4
		1259	5	16									
		1242	3	33									
1189	5	1184	4	5	1188	5	1	1189	5	0	1189		0
											1185		4
											1181	4	8
1020	8	1018	7	2	1013	7	3	1019	7	1	1012	7	8
937	7	933	6	4	937		0	935	4	2	928	7	9
					930	3	7	920	3	17			
					921	3	16						
784	10	784	10	0	783	9	1	783	9	1	784	10	0
780		780		0	779		1	779		1	780		0

Änderungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr.

$2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2$			$3-^2\text{H}$			$^2\text{H}_6$			Zuordnung nach		
$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	Mecke ⁹⁾	Nakamoto ⁵⁾	diese Arbeit
1273	1	2	1275	8	0	1296	9	+21	} $\nu(\text{C-C})$	$\nu_{\text{S}}(\text{C-C-C})$	$\nu_{\text{S}}(\text{C=C=C})$
1256	4	19								$+\nu_{\text{S}}(\text{C-CH}_3)$	
1238	3	37									
1179	4	10	1189	1	0	1199	5	+10	} $\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$
1174		15									
						1088	2				
						1061	2		}		$\delta(\text{CD}_3)$
						1031	2				
1011	8	9	1017	8	3				$\alpha_1(\text{CH}_3)$	CH_3 rock.	$\rho(\text{CH}_3), \gamma(\text{CH}_3)$
						963	10	56			$\rho(\text{CD}_3)$
929	6	8	938	7	+1				$\nu(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{C-CH}_3)$
924		13							$+\nu(\text{C=O})$	$+\nu(\text{C=O})$	$+\nu(\text{C=O})$
			918	4	271				$\delta(\text{CD})$		$\delta(\text{CD})$
						899	7	38			$\nu(\text{C-CD}_3)$
			863	1							
						820	2	200			$\gamma(\text{CD}_3)$
						801	2				
784	10	0	782	4	2	784	9	0	$\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
780		0				780					
			581	4	201				$\gamma(\text{CD})$		$\gamma(\text{CD})$

Die nicht ebene CH-Deformationsschwingung ist dagegen vollkommen lagekonstant. Das entspricht damit der auf Seite 38 ausgesprochenen Vermutung, daß die wenigen der Schwingungsklasse B_1 angehörenden Absorptionen so weit voneinander im Spektrum getrennt sind, daß nur in unbedeutendem Maße Schwingungskopplungen eintreten können.

Die Aufspaltung dieser Absorption ist interessant.

Während der Kupfer(II)-Komplex in dem interessierenden Bereich um 800 cm^{-1} nicht in Lösung vermessen werden konnte, gelang es, das Spektrum des Palladium-Komplexes in CS_2 aufzunehmen. Dabei ergab sich, daß die in KBr ebenfalls als Doppelbande auftretende γ CH-Frequenz bei $785/780\text{ cm}^{-1}$ in Lösung nur noch als eine Bande bei 778 cm^{-1} erscheint. Die Aufspaltung ist also eine Eigenschaft des festen Zustandes, wobei insbesondere eine Schwingungskopplung zwischen verschiedenen Gruppen in der Elementarzelle die Ursache sein kann. Es ist aber auch möglich, daß die beiden Banden bei 784 und 780 cm^{-1} (KBr) der antisymmetrischen und symmetrischen nicht ebenen CH-Deformationsschwingung der CH-Gruppen beider Ringe zuzuschreiben sind. Auf Grund der V_h - Molekülsymmetrie ist nur eine dieser Schwingungen aktiv in Absorption; durch die von F.DAHL ⁴⁰⁾ gefundene Nichtplanarität der einzelnen Ligandenringe des Kupfer-Komplexes im Kristallverband kann die zweite Schwingung aber aktiv werden.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die im KBr-Spektrum des Lithium-acetylacetonates auftauchenden Banden bei 800 und 764 cm^{-1} durch $3\text{-}^2\text{H}$ -Substitution eindeutig als γ CH-Schwingungsfrequenzen erkannt wurden (Abb.46). Im KBr-Spektrum des Beryllium-acetylacetonates liegen sogar 3 γ CH-Schwingungsfrequenzen vor, da die durch die intensive Bande bei 825 cm^{-1} teilweise verdeckte, sehr schwache Bande bei 780 cm^{-1} durch $3\text{-}^2\text{H}$ -Substitution verschwindet, dafür bei 597 , 590 und 581 cm^{-1} drei Banden auftauchen. Hier wird besonders deutlich, daß dieses Verhalten der Mehrfachaufspaltung eine Eigenschaft des festen Zustandes ist. So zeigt der Komplex in CS_2 neben der jetzt recht scharfen und intensiven

Bande bei 824 cm^{-1} eine relativ starke Absorption bei 771 cm^{-1} , die durch $3\text{-}^2\text{H}$ -Substitution nach 573 cm^{-1} verschoben wird. (Abb.60, 61)

Die Zuordnung der beiden übrigen Banden, die breite und intensive Absorption bei 1020 cm^{-1} und die weniger intensive, aber scharfe Bande bei 937 cm^{-1} , bereitet Schwierigkeiten.

Die Bande bei 937 cm^{-1} wird zwar allgemein einer C-CH_3 -Valenzschwingung zugeordnet, aber K.NAKAMOTO und Mitarbeiter⁵⁾ konnten zeigen, daß diese Schwingung stark mit anderen, insbesondere der C=O - und der C=C -Valenz- sowie mit einer Ringdeformationschwingung koppelt. Während die Normalkoordinaten-Analyse dieser Autoren eine Trennung der antisymmetrischen und symmetrischen C-CH_3 -Valenzschwingung von 35 cm^{-1} (936 und 901 cm^{-1}) ergab, tritt in den Spektren der von ihnen untersuchten Metallacetylacetonaten nur jeweils eine Bande auf, die in unmittelbarer Nähe der berechneten, höherfrequenten Absorption liegt.

Die durchgeführten Isotopenmarkierungen bestätigen den starken Kopplungsgrad der dieser Frequenz zu Grunde liegenden Schwingung. So verschiebt sich zwar die Frequenz um -7 und -16 cm^{-1} bei $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3$ -Markierung, aber die erheblichen Frequenzänderungen bei $^{18}\text{O}_2$ - und $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Substitution -9 bzw. -17 cm^{-1} zeigen eine beträchtliche Schwingungskopplung an. Dabei müssen die Verrückungen der beiden Sauerstoffatome und des mittleren C-Atoms so zueinander erfolgen, daß nur eine geringe Bewegung der C-Atome 2 und 4 resultiert, wie es die geringe Verschiebung der Bande um $-3,5\text{ cm}^{-1}$ bei $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Markierung zum Ausdruck bringt.

Auf Seite 74 wurde im Zusammenhang mit der Diskussion der Bande bei 1281 cm^{-1} darauf hingewiesen, daß es unverständlich ist, daß diese symmetrische C=C=C -Valenzschwingungsfrequenz durch Substitution des mittleren C-Atoms nicht verschoben wird. Um so überraschender ist nun das Verhalten der 937 cm^{-1} -Bande, deren $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekt von $18,1\%$ die berechnete Verschiebung von $12,9\%$ einer symmetrischen Valenzschwingung eines isolier-

ten C-C-C-Modells weit übertrifft, bei 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung dagegen nur minimal verschoben wird. Man erkennt daraus, daß das gewaltsame Herauslösen der C=C-C- Teilgruppe aus dem Molekül doch eine zu große Vereinfachung darstellt, da die Verrückungen dieser drei Atome durch deren Substituenten in dem Gesamtmolekül erheblich in Größe und Schwingungsrichtung beeinflußt werden.

Die Dreieraufspaltung der 937 cm^{-1} Bande bei 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Substitution wurde zunächst auf eine gegenseitige Schwingungskopplung der beiden C-CH₃- Gruppen zurückgeführt. Das Spektrum der 3- ^{13}C -markierten Verbindung zeigt aber, daß diese Interpretation nicht stichhaltig ist, da die Bande um -17 cm^{-1} nach 920 cm^{-1} verschoben wird. Eine 1.5- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung kann hier endgültig Klarheit schaffen.

Eine Schwingungsbeeinflussung der C-CH₃-Valenzschwingungen über das C-C-C-System wäre in dieser Größe bemerkenswert. J.K.WILMSHURST und H.J.BERNSTEIN ⁴⁵⁾ sind nämlich der Auffassung, daß die Trennung der beiden Methylgruppen im m-Xylol, das im Aufbau dem einzelnen Chelatring sehr ähnelt, so groß ist, daß keinerlei Wechselwirkungen zwischen den beiden C-CH₃-Valenzschwingungen zu erwarten sind. E.D.SCHMID und J.BRANDMÜLLER ⁴⁶⁾ ordnen auf Grund einer Modellrechnung für das p-Xylol die Frequenzen 1219 und 1203 cm^{-1} diesen Schwingungen zu. Im Aceton sind die Absorptionen der beiden C-CH₃-Valenzschwingungen durch die unmittelbare Kopplung über das gemeinsame C-Atom um 439 cm^{-1} voneinander getrennt (1218 und 779 cm^{-1}).

Die breite und intensive Bande bei 1020 cm^{-1} zeigt bei 2.4- $^{13}\text{C}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Substitution ähnliche Verschiebungen wie die Bande bei 937 cm^{-1} , während 3- und 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Markierung unterschiedlichen Einfluß auf diese beiden Banden haben. Besonders fällt auf, daß die Bande bei 1020 cm^{-1}

durch 3- ^{13}C -Markierung nur um -1 cm^{-1} , dagegen bei 1.3.5- ^{13}C -Substitution um -7 cm^{-1} verschoben wird, was für eine Beteiligung der C-Atome 1 und 5 an der vorliegenden Schwingung spricht. Als solche Schwingungen kommen in diesem Frequenzbereich nur die drei Pendelschwingungen der Methylgruppen (ρCH_3 (A_1, B_2) γCH_3) und die beiden zu erwartenden C-CH $_3$ -Valenzschwingungen ($\nu\text{C-CH}_3$ (A_1, B_2)) in Frage. Um hier Klarheit zu gewinnen, wurde das Spektrum der hexadeuterierten Verbindung in diesem Frequenzbereich eingehend untersucht.

Betrachtet man das Spektrum des Kupfer(II)-[$^2\text{H}_6$]acetylacetonates (Abb.18), so erkennt man, daß die beiden Banden bei 1020 und 937 cm^{-1} nicht mehr auftreten, dagegen bei 1087, 1061, 1031, 820 und 801 cm^{-1} recht schwache, bei 962 und 899 cm^{-1} intensive Banden erscheinen. Die γCH -Schwingungsfrequenz bei 784/780 cm^{-1} bleibt vollkommen unbeeinflusst, die ebene CH-Deformationsschwingungsfrequenz bei 1189 cm^{-1} wird dagegen um $+10\text{ cm}^{-1}$ nach 1199 cm^{-1} verschoben.

Die ersten drei schwachen Banden bei 1087, 1061 und 1031 cm^{-1} wurden bereits auf Seite 71 den CD $_3$ -Spreizschwingungen zugeordnet. Die intensive Bande bei 899 cm^{-1} gleicht sowohl in Intensität als auch in der Bandenstruktur so der Absorption bei 937 cm^{-1} des unmarkierten Komplexes, daß sie dieser Bande zugeordnet wird. Die drei restlichen Banden bei 962, 820 und 801 cm^{-1} müssen somit aus der breiten, intensiven Bande des unmarkierten Komplexes bei 1020 cm^{-1} hervorgehen, da die Symmetrie des Moleküls bei Hexadeuterierung und damit auch die Anzahl der IR-aktiven Schwingungen die gleiche bleibt.

Bei den drei Komponenten der Bande bei 1020 cm^{-1} des unmarkierten Komplexes kann es sich, wie schon ausgeführt, nur um die Methyl-Pendelschwingungen (A_1, B_1, B_2) und die beiden C-CH $_3$ -Valenzschwingungen handeln (A_1, B_2).

Die Verschiebung bei Hexadeuterierung von 1020 nach 962 cm^{-1} ist für eine Methyl-Pendelschwingung zu gering. P.COSSEE und

H.J.SCHACHTSCHNEIDER ⁴²⁾ ordnen die CH₃-Pendelschwingungen des Acetons und des [²H₆]Acetons und J.K.WILMSHURST und H.J.BERNSTEIN ⁴⁵⁾ die des m-Xylols und des α,α-[²H₆] m-Xylols wie folgt zu:

	Aceton	[² H ₆]Aceton
Rasse	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
A ₁	1067	887
A ₂		...
B ₁	1093	887
B ₂	896	687

	m-Xylol	α,α-[² H ₆] m-Xylol
Rasse	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
A ₁	1094	969
A ₂	1039	922
B ₁	1039	922
B ₂	1094	969

Die relativ geringe Frequenzverschiebung von 1020 nach 962 cm⁻¹ kann man sich durch eine starke Kopplung einer ebenen Pendelschwingung mit einer entsprechenden C-CH₃-Valenzschwingung erklären, wie sie z.B. beim t-Butylchlorid bekannt ist ⁴⁷⁾.

Die beiden schwachen Banden bei 820 und 801 cm⁻¹ müssen demnach die Frequenzen der beiden übrigen Pendelschwingungen sein, die im Falle des unmarkierten Komplexes Komponenten der breiten Absorption bei 1020 cm⁻¹ sind. Ihre Trennung um ca. 20 cm⁻¹ kann der Grund für die Breite dieser Bande sein.

Diese Zuordnung der Pendelschwingungen steht mit anderen Befunden im Einklang, daß zwar im Aceton die Frequenzen bei 1094 und 983 cm^{-1} , beim Acetonoxim bei 1051 und 968 cm^{-1} und bei den Paraffinen bei 1100 bis 1130 und 880 bis 900 cm^{-1} liegen, bei methylierten Aromaten dagegen nur eine Frequenz um 1040 cm^{-1} auftritt. Während R.R.RANDLE und D.H.WHIFFEN ⁴⁸⁾ nur dann eine Aufspaltung der Pendelschwingung in mehrere Komponenten zwischen 990 und 1080 cm^{-1} annehmen, wenn mindestens 2 Methylgruppen unmittelbar benachbart sind, geben K.S.PITZER und D.W.SCOTT ⁴⁹⁾ für Toluol die CH_3 -Frequenzen 1190 und 1060 cm^{-1} , für m-Xylol 1090 und 1031 cm^{-1} an. J.K.WILMSHURST und H.H.BERNSTEIN ⁴⁵⁾ ordnen die Banden bei 1081 und 1041 cm^{-1} des Toluols und die Banden bei 1094 und 1039 cm^{-1} des m-Xylols diesen Schwingungen zu.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es sich bei den Absorptionen bei 1189 und $784/780\text{ cm}^{-1}$ um die ebene- bzw. nicht ebene CH-Deformationsschwingungsfrequenz handelt. Letztere bleibt bei allen durchgeführten ^{13}C - und ^{18}O -Markierungen nahezu unbeeinflusst, während die höhere Frequenz dagegen merklich mit anderen Schwingungen koppelt. Die Zuordnung der beiden übrigen Banden bei 1020 cm^{-1} und 937 cm^{-1} ist dagegen problematisch, da es sich hier allem Anschein nach um recht stark gekoppelte Schwingungsfrequenzen handelt. Das erkennt man besonders deutlich aus Abb. 30, in der analog Abb. 29 die gefundenen Frequenzverschiebungen anschaulich dargestellt sind.

Insbesondere die starke Frequenzverschiebung der Bande bei 937 cm^{-1} um -17 cm^{-1} durch 3- ^{13}C -Markierung läßt eine Zuordnung der Bande als C- CH_3 -Valenzschwingungsfrequenz problematisch erscheinen. Wie schon ausgeführt, kann erst ein 1.5- $^{13}\text{C}_2$ -markiertes Produkt hier endgültig Klarheit schaffen.

Die Bande bei 1020 cm^{-1} wird den CH_3 -Pendelschwingungen ($\rho\text{CH}_3(A_1, B_2), \gamma\text{CH}_3$) zugeordnet, wobei man annehmen kann, daß eine der ρCH_3 -Schwingungen stark mit einer C- CH_3 -Valenzschwingung koppelt.

Wie schwer es gerade in diesem Bereich ist, auf Grund von Isotopenmarkierungen eine eindeutige Schwingungszuordnung treffen zu können, sei hier am Beispiel des Natriumacetats, Trideuteronatriumacetats und des $[1-^{13}\text{C}]$ - bzw. $[2-^{13}\text{C}]$ -Natriumacetats gezeigt.

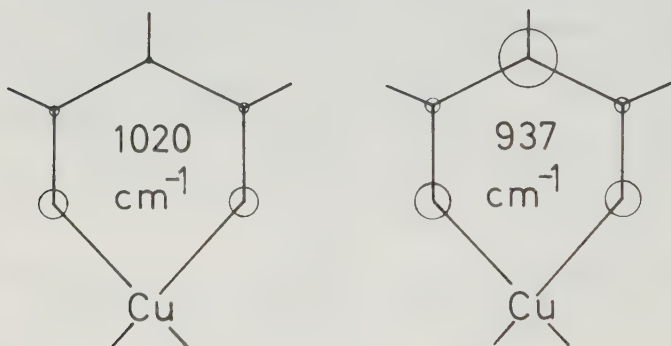


Abb. 30: Amplitudenbilder von zwei IR-Frequenzen ^{13}C - und ^{18}O -substituierter Kupfer(II)-acetylacetonate.

In Tabelle 11 sind die Frequenzen der markierten Salze mit denen der unmarkierten Verbindung zwischen 1050 und 500 cm^{-1} aufgeführt, die bisher vorliegenden Zuordnungen und die durch Ramanspektren erhaltenen Schwingungsklassen der einzelnen Banden sind ebenfalls mit angegeben.

Tabelle 11: Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) und Zuordnung von Natriumacetat im Frequenzbereich 1050 - 500 cm^{-1} .

	I	II	III	IV	Zuordnung ⁵⁰⁾
B ₁	1043	929	1032	1037	γ CH ₃
B ₂	1010	828	1010	1002	β CH ₃
A ₁	924	880	917	917	ν (C-C)
A ₁	650	609	649	639	δ (CO ₂)
B ₁	620	523	610	619	γ (CO ₂)

I = Natriumacetat

II = [²H₃]Natriumacetat

III = [1-¹³C]Natriumacetat

IV = [2-¹³C]Natriumacetat

Die IR-Spektren von III und IV wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen.

Hier ist deutlich zu erkennen, daß man die Effekte der Markierungen auf die einzelnen Banden nicht mehr zu einer eindeutigen Zuordnung dieser Banden heranziehen kann. So kann man nicht ohne weiteres einsehen, warum die B₁-Komponente der CH₃-Pendelschwingungen durch ¹³C-Markierung des -CO₂-Kohlenstoffs doppelt so stark verschoben wird wie bei ¹³C-Markierung des CH₃-Kohlenstoffs (IV), während das Verhalten der B₂-Komponente der Vorstellung entspricht. Die relativ geringen Verschiebungen der Bande bei 924 cm^{-1} von jeweils -7 cm^{-1} sprechen für einen starken Kopplungscharakter der zu Grunde liegenden Schwingung, da die Theorie für eine isolierte C-C-Valenzschwingung eine Verschiebung von -18 cm^{-1} bei ¹³C-Markierung fordert.

Dieses Beispiel zeigt, daß man hier das Problem rechnerisch erfassen muß, da die Klassifizierung der Normalschwingungen nach stark lokalisierten Schwingungsformen nicht mehr möglich ist.

c) Frequenzbereich 700 - 400 cm⁻¹

Unter 700 cm⁻¹ erwartet man die Frequenzen der 5 ebenen und 3 nicht ebenen Gerüstdeformationsschwingungen sowie die der 2 Kupfer-Sauerstoff-Valenzschwingungen und der einen Methyl-torsionsschwingung.

Die den Acetylacetonaten strukturell nahe verwandten Verbindungen Aceton und m-Xylol zeigen in diesem Bereich folgende Deformationsschwingungen:

Aceton 42)			m-Xylol 45)		
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
δ (C=O)	B ₂	528			
γ (C=O)	B ₁	384	δ (C-CH ₃)	B ₂	404
δ (C-C-C)	A ₁	483	δ (C-CH ₃)	A ₁	206
τ CH ₃	B ₁	105	τ CH ₃	B ₁	227

Es ist zu erwarten, daß die τ CH₃-Schwingung weit unter 400 cm⁻¹ absorbiert, so daß sie also hier nicht behandelt werden kann, was auch zumindest für die A₁-Komponente der Deformationsschwingung der CH₃-Gruppen zutreffen sollte. Drei der ebenen Deformationsschwingungen beanspruchen die inneren Winkel des Ringsystems, wobei auch bei Deformation des C-O-Cu-Winkels sich das Kupferatom wegen seiner großen Masse kaum mitbewegt. Ob man, wie es R.D. GILLARD, H.G. SILVER und J.L. WOOD ¹¹⁾ tun, zwischen C=C=C- und C=C=O-Deformationsschwingung unterscheiden, oder wie K. NAKAMOTO und Mitarbeiter ⁵⁾ ausführen, nur allgemein von Ringdeformationen sprechen kann, sei zunächst dahingestellt, sollte aber auf Grund der vorgenommenen Markierungen entschieden werden können.

Die vier gleichen Kupfer-Sauerstoffbindungen führen zu vier verschiedenen Valenzschwingungen $\nu_1 - \nu_4$, die in Abb. 31 skizziert sind.

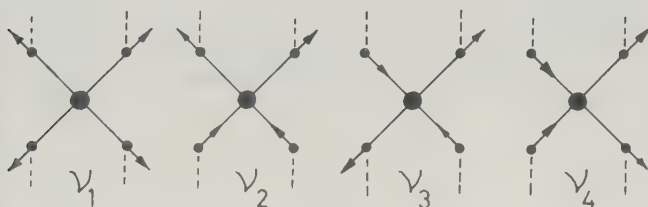


Abb. 31

Die Schwingungen ν_1 und ν_3 sind in Absorption inaktiv, die Schwingungen ν_2 und ν_4 dagegen aktiv.

Wie schon ausgeführt, muß man gerade in diesem Frequenzbereich starke Kopplungen zwischen den ebenen Deformationsschwingungen und den beiden Kupfer-Sauerstoff-Valenzschwingungen erwarten, umso mehr, da auch bei den beiden Valenzschwingungen die Maximalamplitude wegen der großen Masse des Metallatoms in den Sauerstoffatomen liegt. Aus diesem Grund muß man annehmen, daß alle in diesem Frequenzbereich liegenden Schwingungsfrequenzen durch ^{18}O -Substitution in ihrer Lage beeinflusst werden.

Die in diesem Frequenzbereich aufgenommenen Spektren aller isotopen Kupfer(II)-acetylacetonate sind in den Abb. 32-38 dargestellt. Die gemessenen Frequenzen und Frequenzänderungen wie auch die Zuordnungen von K. NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ und R.D. GILLARD, H.G. SILVER und J.L. WOOD ¹¹⁾ sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

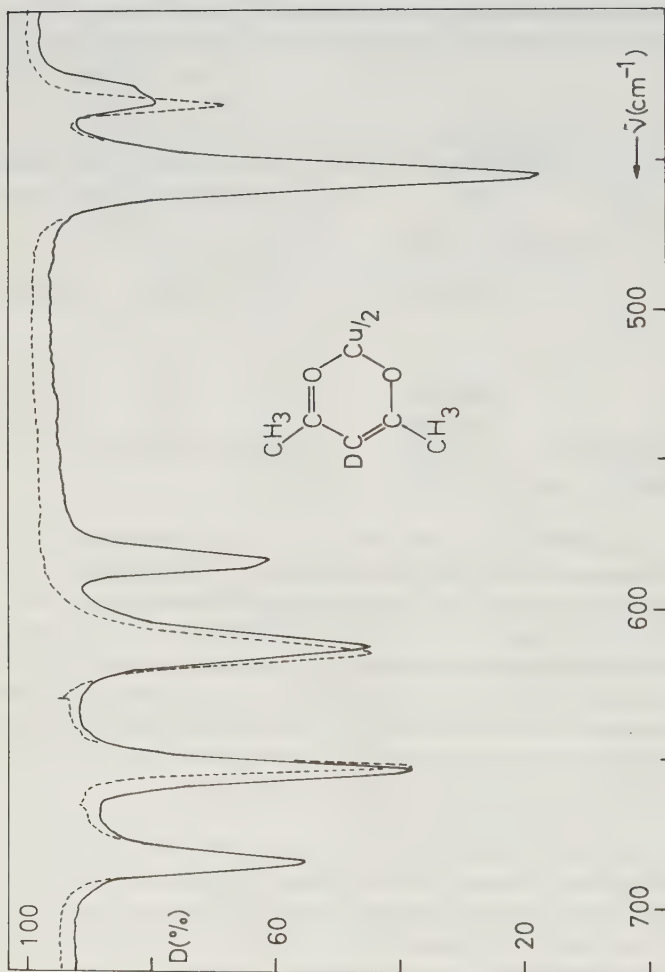


Abb. 32: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, ---- unmarkiert

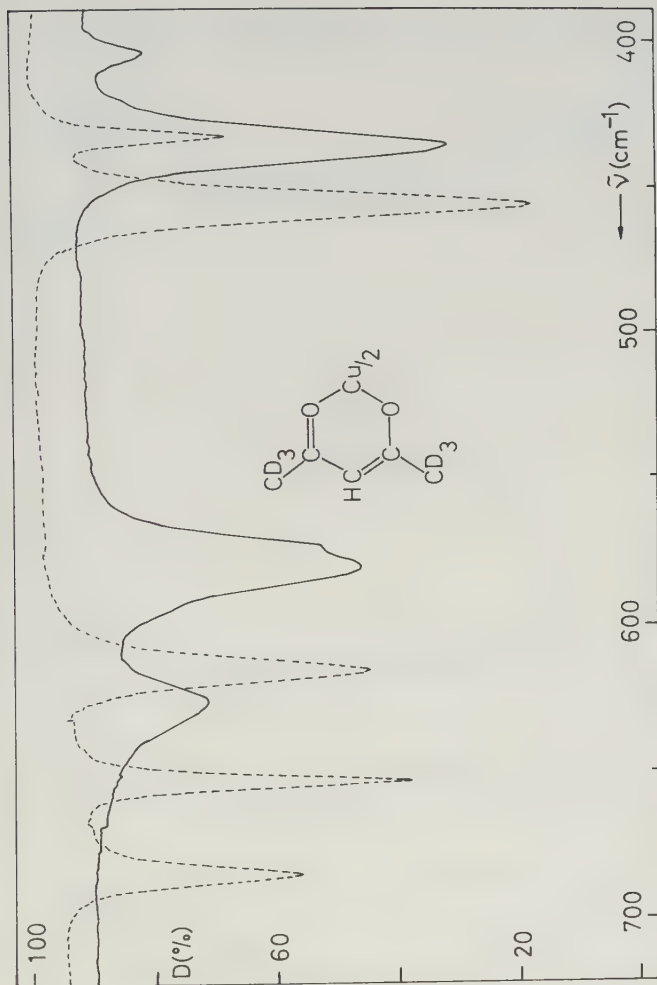
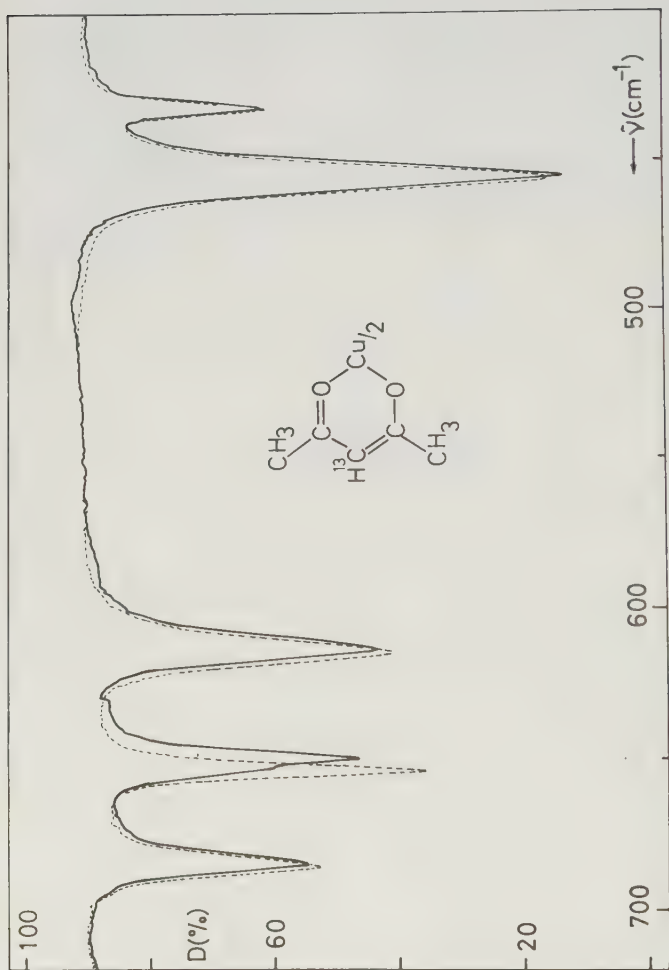


Abb. 33: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 1.1.1.5.5.5-²H₆-markiert, ---- unmarkiert



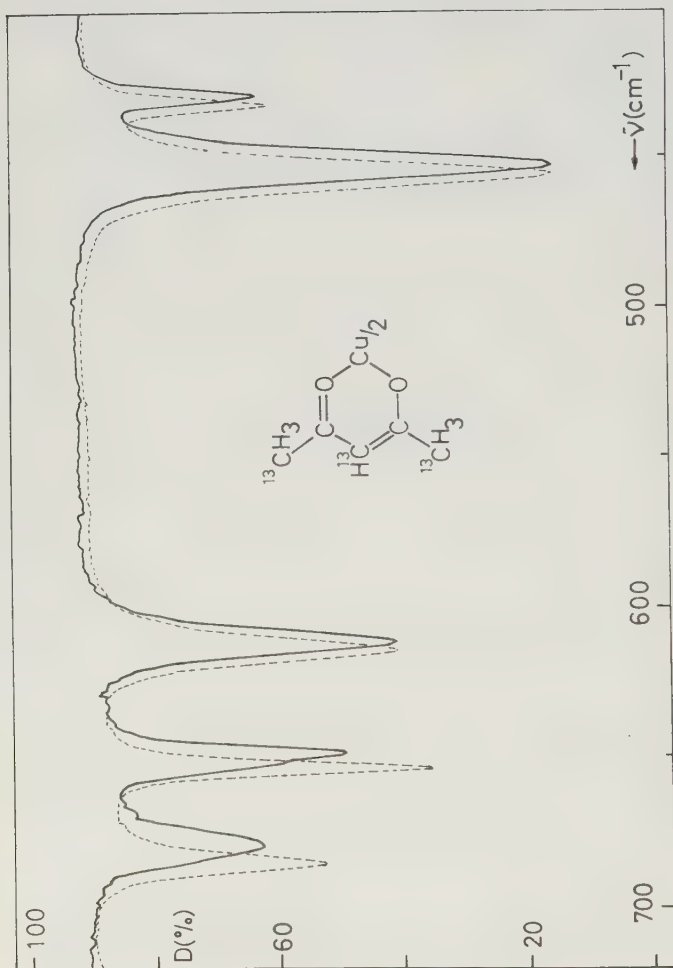


Abb. 36: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 1,3,5- $^{13}\text{C}_3$ -markiert, ---- unmarkiert

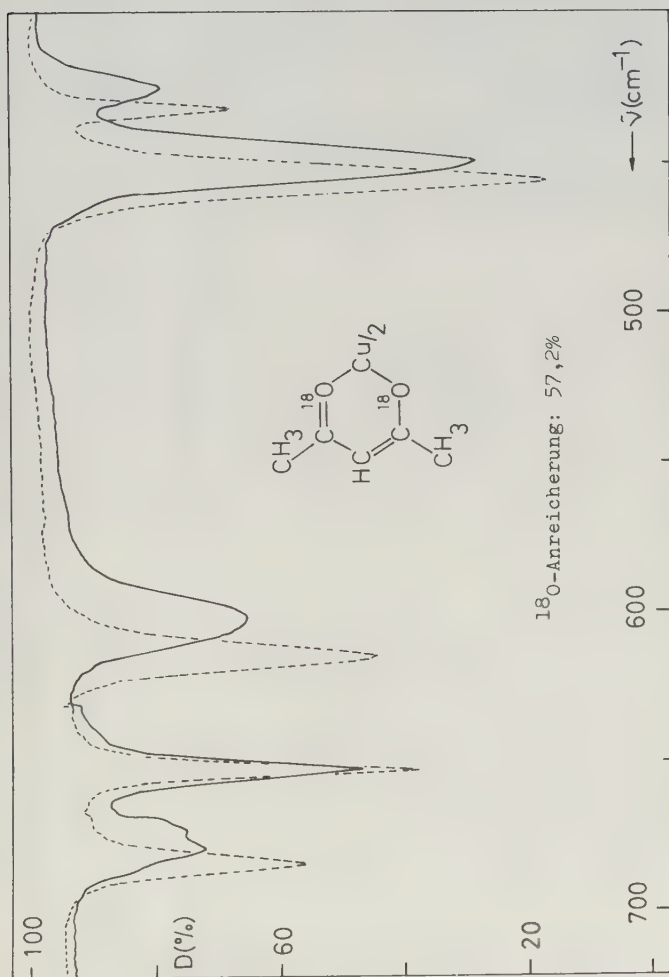


Abb. 37: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 ——— ${}^{18}\text{O}_2$ -markiert, - - - - - unmarkiert

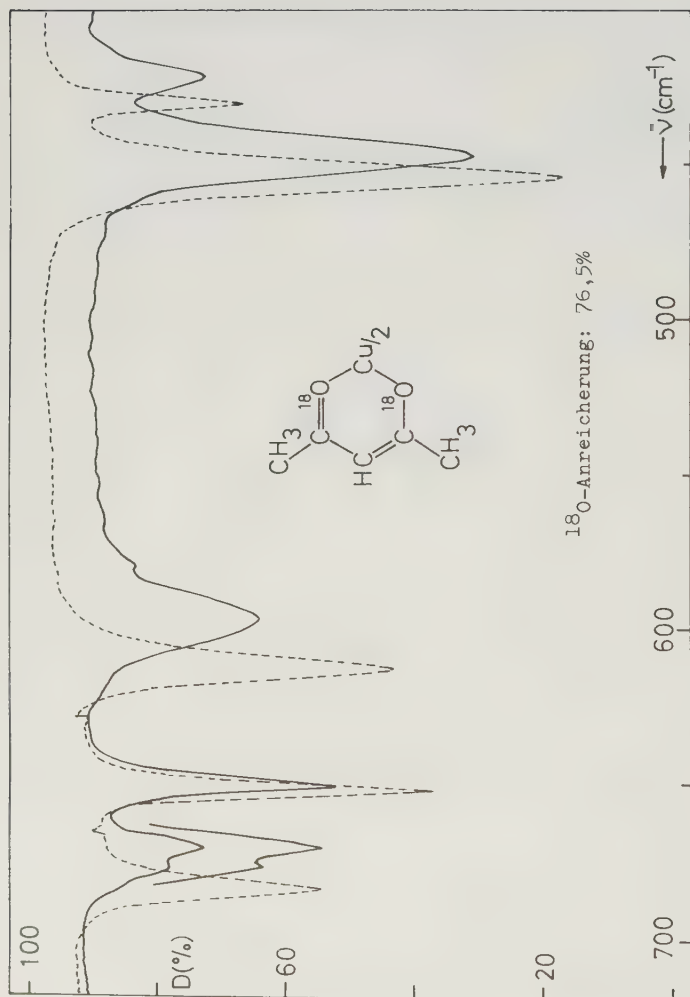


Abb. 38: IR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr,
 ——— $^{18}\text{O}_2$ -markiert, - - - - - unmarkiert

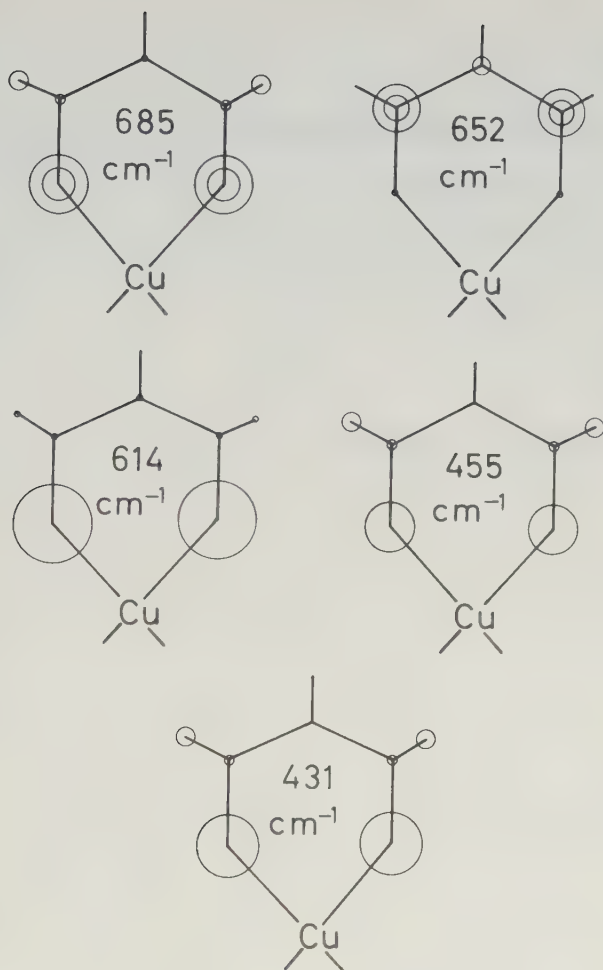


Abb. 39: Amplitudenbilder von fünf IR-Frequenzen ^{13}C -
und ^{18}O -markierter Kupfer(II)-acetylacetonate.

Tabelle 12

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) und Frequenzverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von

^{12}C	$2.4-^{13}\text{C}_2$	$1.3.5-^{13}\text{C}_3$	$3-^{13}\text{C}$	$^{18}\text{O}_2(57,2\%)$	$^{18}\text{O}_2(76,5\%)$	$2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2$
$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$
685	683 2	679 6	684 1	(685) 0	685 0	676 9
				678 7	678 7	670 15
				672 13	672 13	
652	(652) 0	(652) 0	(652) 0	651 1	651 1	645 7
	647 5	648 4	648 4			641 11
	642 10					
614	613 1	612 2	613 1	602 12	598 16	597 17
455	454 1	452 3	455 0	449 6	448 7	
431	429 2	428 3	431 0	424 7	422 9	

Kupfer(II)-acetylacetonat in KBr im Frequenzbereich 700 - 400 cm^{-1} .

^2H		$1.1.1.5.5.5-^2\text{H}_6$		Zuordnung nach		
$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	K.NAKAMOTO ⁵⁾	R.D.GILLARD ¹¹⁾	diese Arbeit
684	1			Ringdeformation + $\nu(\text{Cu-O})$	$\delta(\text{C-C-C})$	Ringdeformation + $\nu(\text{C-CH}_3)$ oder $\delta(\text{C-CH}_3)$
653	+1			$\delta(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{Cu-O})$	?	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$
		625				
613	1			out of plane?	$\delta(\text{C-C-O})$	$\nu(\text{Cu-O})$
583						$\gamma(\text{CD})$
		579				
		573				
455	0	435	20	$\nu(\text{Cu-O})$	$\nu(\text{Me-O})$	$\nu(\text{Cu-O}) + \delta(\text{C-CH}_3)$
430	1	403	28	out of plane?	?	?
425	6					

In Abb. 39 sind die einzelnen Verschiebungen der Frequenzen bei den verschiedenen Substitutionen analog den Gerüstschwingungen auf Seite 75 durch Kreise entsprechender Größe um das jeweils markierte C-Atom aufgezeichnet.

Das überraschende Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß die von K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ als fast reine Cu-O-Valenzschwingungsfrequenz angesehene Absorption bei 455 cm^{-1} bei ^{18}O Substitution nur eine Verschiebung von 15,4%, die Bande bei 614 cm^{-1} , von den Autoren einer nicht näher definierten nicht ebenen Schwingung zugeordnet, dagegen die beträchtliche Frequenzänderung von 25,5% aufweist.

Ebenfalls unerwartet ist, daß die mittlere Bande der charakteristischen Dreiergruppe zwischen 700 und 600 cm^{-1} bei ^{18}O -Substitution nur um 1 cm^{-1} verschoben wird, bei 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung dagegen eine symmetrische Dreieraufspaltung von -5 und -10 cm^{-1} auftritt, die besonders deutlich in dem bei -148° aufgenommenen Spektrum (Abb.21) zu erkennen ist. Während man durch den Befund der 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ Markierung ($\Delta\tilde{\nu} = -6\text{ cm}^{-1}$) zunächst eine Beteiligung der Methylgruppen an der vorliegenden Schwingung nicht ausschließen kann, zeigt das Spektrum der nur am 3-C-Atom markierten Verbindung (Abb.34), daß die Schwingungsenergie, sieht man von dem geringen Einfluß der ^{18}O -Markierung ab, ausschließlich in dem C=C-C-Gerüst lokalisiert ist. Die Bande bei 652 cm^{-1} wird deshalb der ebenen C=C-C-Deformationsschwingung des Ringgerüsts zugeordnet.

Für diese Zuordnung der Bande bei 652 cm^{-1} spricht ferner, daß alle hier untersuchten Metallkomplexe zwischen 655 und 663 cm^{-1} eine Bande zeigen, die mit Ausnahme des Berylliumkomplexes bei 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung jeweils doppelt (-5 und -10 cm^{-1}) aufgespalten wird.

Das bedeutet, daß hier jeweils die gleiche Schwingung des Komplexes vorliegt. Da die Lage dieser Schwingungsfrequenz durch das Metallatom nicht beeinflusst wird, kann höchstens

eine unbedeutende Kopplung mit einer Metall-Sauerstoff-Valenzschwingung vorliegen.

Die Bande bei 614 cm^{-1} wird durch ^{18}O -Substitution stark verschoben, wobei es bemerkenswert ist, daß bei einer stärkeren Anreicherung des ^{18}O -Isotops die Frequenzänderung zunimmt:

$^{18}\text{O} \text{ (}\%$	$\Delta\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$
57,2	-12
76,5	-16

Berechnet man nach dem einfachen Valenzkraftsystem ⁵¹⁾ für ein isoliertes, quadratisches CuO_4 -Modell unter Vernachlässigung der Deformationskonstante die durch ^{18}O -Markierung zu erwartenden Frequenzbeeinflussungen der antisymmetrischen Cu-O-Valenzschwingung, so ergibt sich aus den von E.B.WILSON ⁵²⁾ angegebenen Formeln

$$(6) \quad n_{35}^2 + n_{46}^2 = \frac{f+2d}{m} \left(1 + 2 \frac{m}{M}\right)$$

$$(7) \quad n_{35}^2 + n_{46}^2 = \frac{f+2d}{m} \left(1 + 4 \frac{m}{M}\right)$$

und unter Berücksichtigung, daß

$$n^2 = K \cdot \omega^2, \quad d = 0 \quad \text{und} \quad m = 16 \text{ bzw. } 18 \quad \text{und} \quad M = 63 \text{ ist,}$$

ein Isotopiefaktor $f = \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}'}$ von 1,039

für das $^{18}\text{O}_4$ -substituierte Modell. Dieser Isotopiefaktor besagt, daß die antisymmetrische Cu-O-Valenzschwingung bei $^{18}\text{O}_4$ -Markierung um 38% langwellig verschoben wird.

Schätzt man die Frequenzänderungen bei ^{18}O -, $^{18}\text{O}_2$ - und $^{18}\text{O}_3$ -Substitution zu 10, 19 und 29% ab, so sollte die im Spektrum erkennbare Frequenzverschiebung einer Cu-O-Valenzschwingung vom Anreicherungsgrad an ^{18}O im Molekül abhängen. Ein Beispiel möge dies verdeutlichen: Beträgt die ^{18}O -Anreicherung eines CuO_4 -Modells 60, 70, 75 bzw. 80%, so ergibt sich folgende statistische Isotopenverteilung der 5 möglichen isotopen Spezies:

Anreicherung	$^{18}\text{O}_4$	$^{18}\text{O}_3$	$^{18}\text{O}_2$	^{18}O	^{16}O
60	13,0	34,6	34,6	15,4	2,6
70	24,0	41,2	26,5	7,4	0,8
75	31,6	42,2	21,1	4,7	0,4
80	41,0	41,0	15,4	2,6	0,0

(Angabe in %)

Bei guter Auflösung des Spektrometers sollten deshalb je nach Anreicherungsgrad 4 oder weniger Banden auftreten, deren Intensitäten dem jeweiligen Verhältnis der einzelnen Spezies entsprechen.

Im vorliegenden Fall tritt wegen des nur jeweils 6 cm^{-1} betragenden Frequenzunterschiedes der einzelnen verschobenen Banden der verschiedenen Spezies und insbesondere wegen der in diesem Frequenzbereich nur $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ betragenden Auflösung des Spektrometers eine derartige Auflösung nicht ein, man erhält ausschließlich eine breite verschobene Bande.

In der verschobenen Bande sind die Absorptionen der ein-, zwei-, drei- und vierfach ^{18}O -markierten Moleküle enthalten, was man deutlich beim Vergleich der Spektren von den zu 57,2 und 76,5% an ^{18}O -markierten Kupfer(II)-Komplexen erkennt. Die relativ geringen Verschiebungen der Bande durch $3\text{-}^{13}\text{C}$ -, $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ - und

1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Markierung zeigen, daß andere Symmetriekoordinaten nur schwach an dieser Normalschwingung beteiligt sind, so daß die Absorption einer Kupfer-Sauerstoff-Valenzschwingung zugeordnet wird.

Die Absorption bei 685 cm^{-1} zeigt den allgemeinsten Isotopeneffekt aller Banden in dem betrachteten Frequenzbereich. Im Gegensatz zur Bande bei 614 cm^{-1} bewirkt die ^{18}O -Markierung hier eine deutliche Dreieraufspaltung von -7 und -13 cm^{-1} . Auffallend ist, daß 3- ^{13}C -Markierung nur zu einer Verschiebung von -1 cm^{-1} führt und die Bande bei 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung nur um -2 cm^{-1} beeinflusst wird, das C=C-C-Teilmolekül sich also bei der vorliegenden Schwingung kaum mitbewegt. Dagegen liegt die Absorption der 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -substituierten Verbindung um -6 cm^{-1} langwellig verschoben, was auf eine beträchtliche Beteiligung der Methylkohlenstoffe an der Schwingung schließen läßt. Auf Grund der Frequenzverschiebungen wird die Bande bei 685 cm^{-1} einer Ringdeformationsschwingung mit beträchtlichem C-CH₃-Valenz- oder C-CH₃-Deformationsschwingungscharakter zugeordnet.

Die von K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ einer Kupfer-Sauerstoff-Valenzschwingung zugeschriebene, sehr intensive Bande bei 455 cm^{-1} wird überraschenderweise nur um 13,2% (bei 57,2%iger ^{18}O -Anreicherung) bzw. 15,4% (bei 76,5%iger ^{18}O -Anreicherung) langwellig verschoben. Auch hier ist bemerkenswert, daß 3- ^{13}C - und 2.4- ^{13}C -Substitution keinen oder nur geringen Einfluß auf diese Bande haben, dagegen die 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Markierung zu einer Verschiebung von $-6,5\%$ führt. Die Absorption bei 455 cm^{-1} wird deshalb einer Kupfer-Sauerstoff-Valenzschwingung zugeordnet, die mit einer C-CH₃-Deformationsschwingung koppelt.

Auffallend bei der schwachen Bande bei 431 cm^{-1} ist, daß sie durch ^{18}O -Substitution stärker als die intensive Bande bei

455 cm^{-1} und durch 3- ^2H -Markierung um -1 und -6 cm^{-1} verschoben wird. Auf eine Zuordnung dieser Absorption wird hier verzichtet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß auch in diesem Frequenzbereich durch die Isotopenmarkierungen sich eine von K.NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ abweichende Zuordnung ergibt. Dies ist besonders für die Bande bei 614 cm^{-1} der Fall, die von den Autoren einer nicht näher definierten "out of plane" - Schwingung zugeordnet, hier aber als eine Kupfer-Sauerstoff-Valenzschwingung erkannt wurde. Auffallend ist der starke Einfluß der 1.1.1.5.5.5- $^2\text{H}_6$ -Markierung auf die Banden in dem untersuchten Frequenzbereich, so daß sich das Spektrum des $^2\text{H}_6$ -markierten Kupfer(II)-Komplexes völlig von den Spektren der anderen Kupferkomplexe unterscheidet.

V. Die Schwingungsspektren der isotopen Acetylacetonate von
Lithium, Natrium, Kalium, Beryllium, Magnesium, Aluminium
und Palladium

Die IR-Spektren dieser Acetylacetonate sind in den Abb.40-70 aufgezeichnet, die Frequenzen und Frequenzverschiebungen in den Tabellen 13 bis 17 aufgeführt.

Da in keinem Fall die Markierungen ähnlich vielfältig wie beim Kupfer(II)-acetylacetonat durchgeführt wurden, sollen die Spektren hier nur kurz gemeinsam besprochen werden.

Lithium-acetylacetonat

Hier ist besonders auffallend, daß die erste Bande im Carbonylgebiet bei 1602 cm^{-1} bei $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Markierung eine deutliche Dreieraufspaltung erfährt (-21 und -39 cm^{-1}), die auch bei der zweiten Bande bei 1515 cm^{-1} (-8 und -17 cm^{-1}) und der Bande bei 1263 cm^{-1} (-16 und -33 cm^{-1}) eindeutig zu erkennen ist. Wenn auch die nur -11 cm^{-1} betragende Verschiebung der Bande bei 1602 cm^{-1} durch $^{18}\text{O}_2$ -Markierung überraschend schwach ist (die ^{18}O -Anreicherung ist durch Massenspektrometrie leider nicht zu bestimmen), so liegt doch in dieser Bande der höchste C-O-Charakter aller Banden vor. Die im Falle des Kupfer(II)-Komplexes schon diskutierte Aufspaltung der γ CH-Schwingung ($784/780\text{ cm}^{-1}$) tritt hier besonders stark auf. Die Banden bei 801 und 765 cm^{-1} werden nämlich durch $3\text{-}^2\text{H}$ -Markierung nach 594 und 570 cm^{-1} verschoben, wodurch sie eindeutig als γ CH-Schwingungen charakterisiert sind.

Tabelle 13

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), geschätzte Intensitäten I und Frequenz-

^{12}C				$2.4-^{13}\text{C}_2$			$^{18}\text{O}_2$			$2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2$		
KBr		CH_3OH		KBr			KBr			KBr		
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
1602	10	1602	10				1591	10	11			
				1581	8	21						
				1563	7	39				1567	7	35
1517	10	1515	10	(1517)		0	1514	10	3	1510		7
				1509	8	8				1505	10	12
				1500		17				1498		19
1455	9	1465	4	1440		15	1450			1435		
1409	9	1408	9	1398	10	11	1404	10	5	1394	10	15
1342	2			1341	4	1	1342	2	0	1340	5	2
1263	8	1254		1263	3	0	1260	8	3	1259	2	4
				1247	6	16				1243	4	20
				1230	4	33				1225	3	38
1199	4			1192	4	7	1193	2	6	1185	3	14
1016	8			1014	8	2	1012	7	4	1009	8	7
939	1			938	1	1	933		5	934	1	5
918	10			914	10	4	913	10	5	906	10	12
801	6			801	6	0	801	5	0	801	6	0
765	7			765	7	0	765	6	0	765	7	0
658	6			655	6	3	657	5	1	652	4	6

verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Lithium-acetylacetonat

$3\text{-}^2\text{H}$						$2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}3\text{-}^2\text{H}$			Zuordnung
KBr			CD_3OD			CD_3OD			
$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	
1597	9	5	1596	8	6	1597			$\nu_s (\text{C}\cdots\text{O})$
						1576	5	26	
						1555		47	
1517	2	0							$\nu_{as} (\text{C}=\text{C}=\text{C})$
1470	9	47	1480	10	35	1467	8	50	
1447	7	8							
1409	7	0	1412	9	+4	1399	8	10	
1340	2	2							$\delta_s (\text{CH}_3)$
1260	8	3							$\nu_s (\text{C}=\text{C}=\text{C})$
1199	1	0							$\delta (\text{CH})$
1050	2								$\delta (\text{CD}) ?$
1012	7	4							$\rho (\text{CH}_3); \gamma (\text{CH}_3)$
									$\nu (\text{C}-\text{CH}_3)$
918	10	0							
801	1	0							$\gamma (\text{CH})$
765	1	0							
663	7	+5							
594	5	207							$\gamma (\text{CD})$
570	6	195							

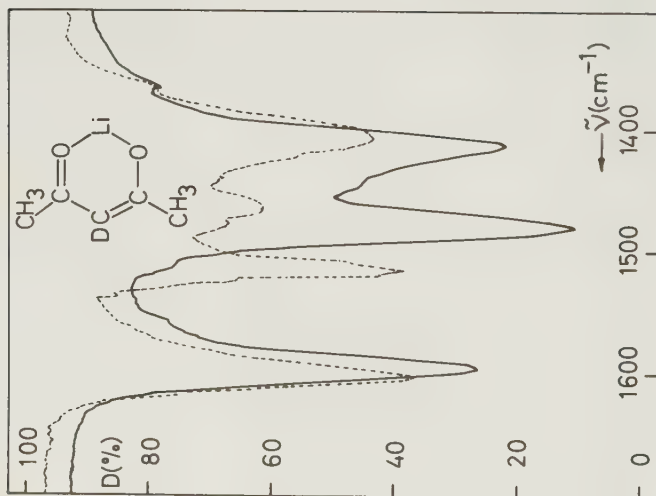


Abb. 40: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in CH_3OH , ---- unmarkiert, ——— $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert

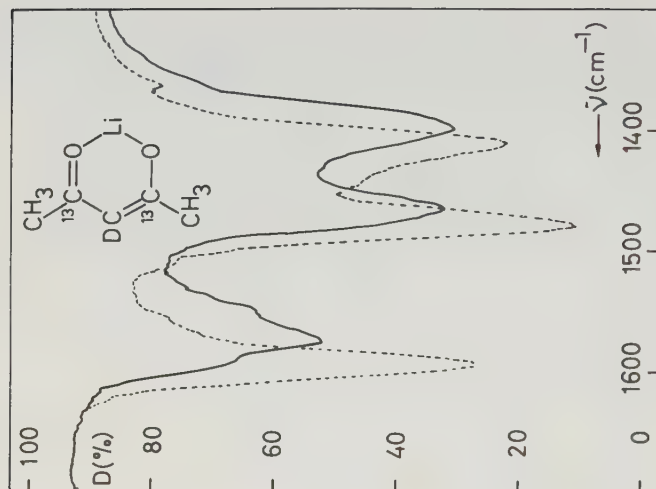


Abb. 41: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in CD_3OD , ---- $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, ——— $3\text{-}^2\text{H}$ - $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -markiert

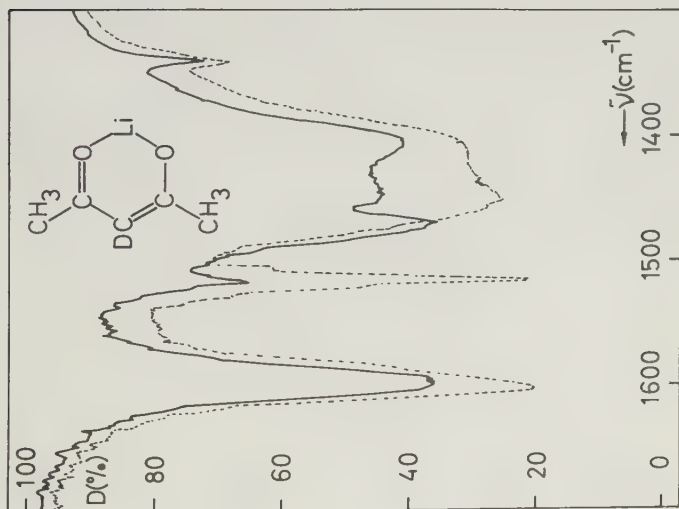


Abb. 42: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr, ----- unmarkiert, ——— $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert

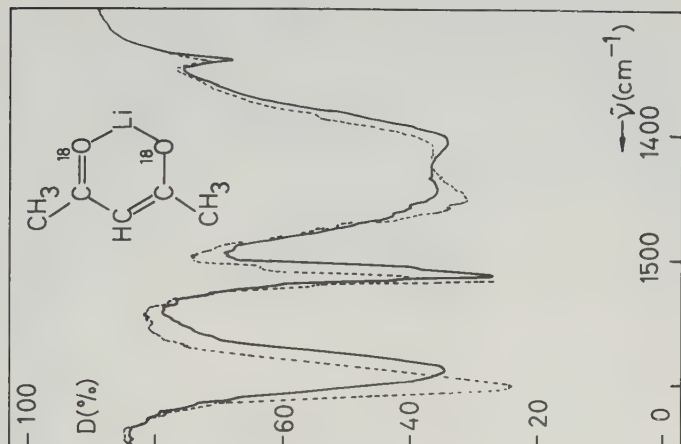


Abb. 43: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr, ----- unmarkiert, ——— $^{18}\text{O}_2$ -markiert

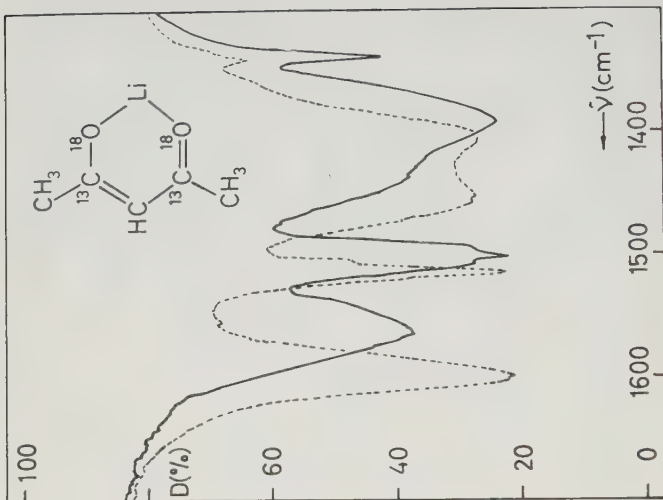


Abb. 45: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr, ---- unmarkiert, — 2,4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ -markiert

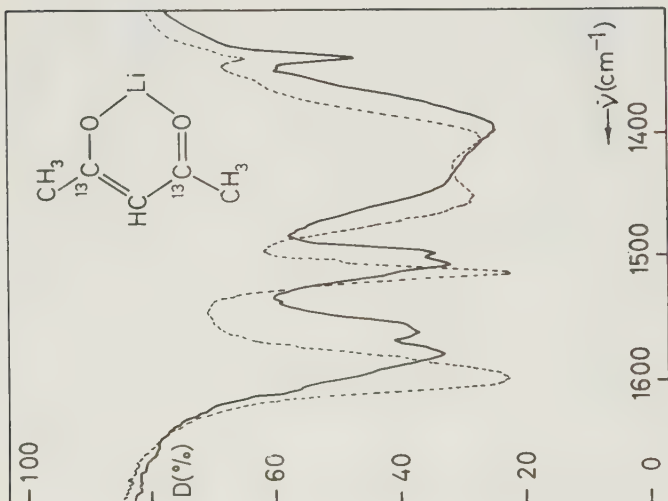


Abb. 44: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr, ---- unmarkiert, — 2,4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert

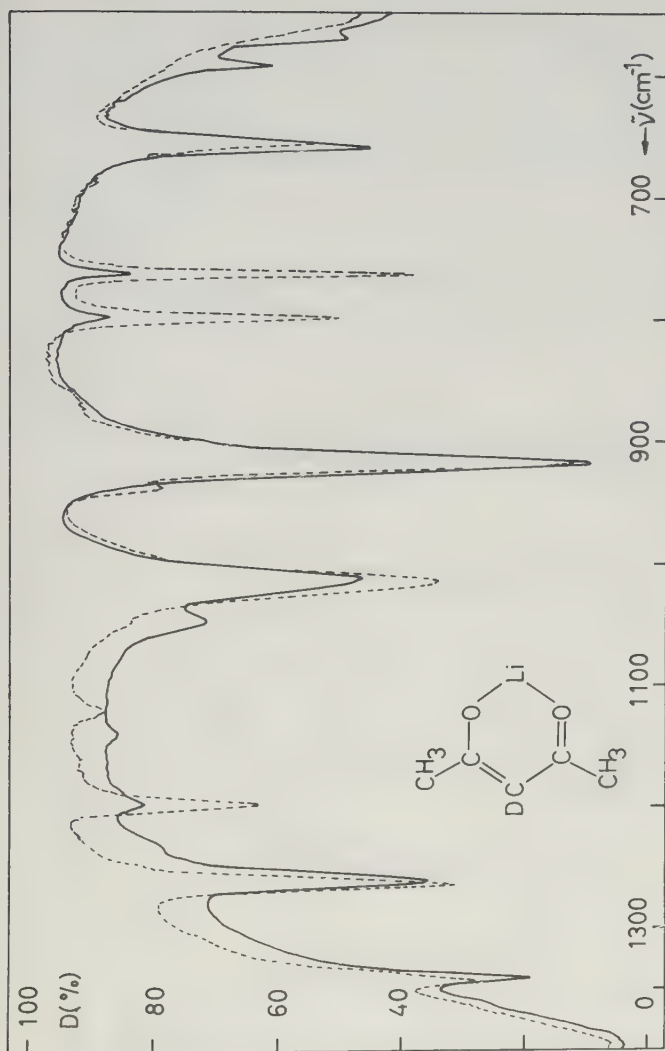


Abb. 46: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr,
 — $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, ---- unmarkiert

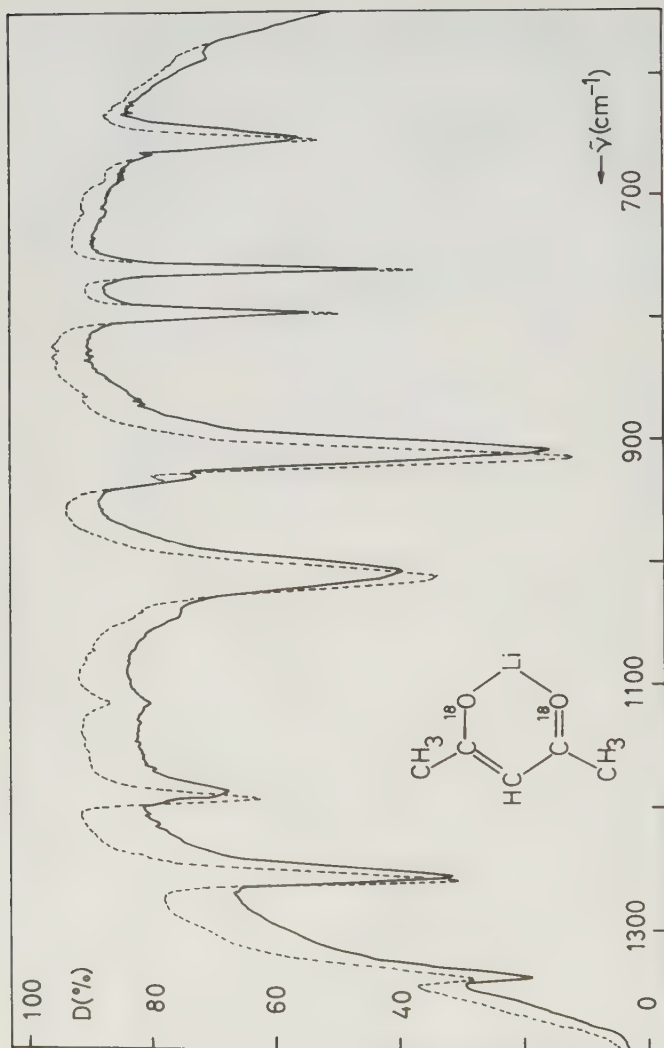


Abb. 47: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr,
 $^{18}\text{O}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

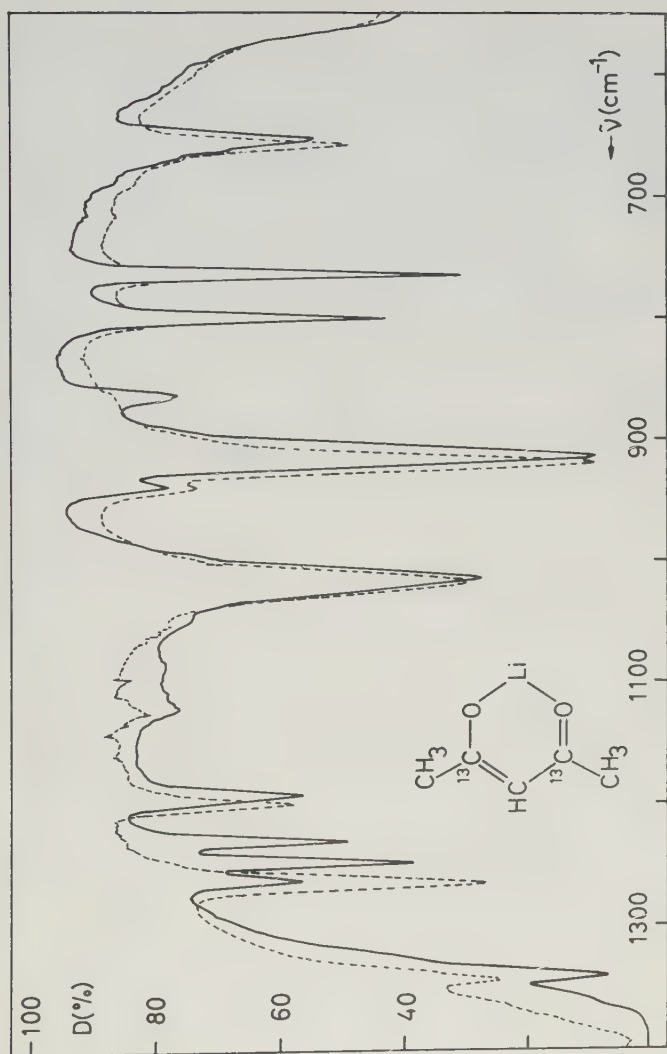


Abb. 48: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr,
 — 2,4-¹³O₂-markiert, ---- unmarkiert

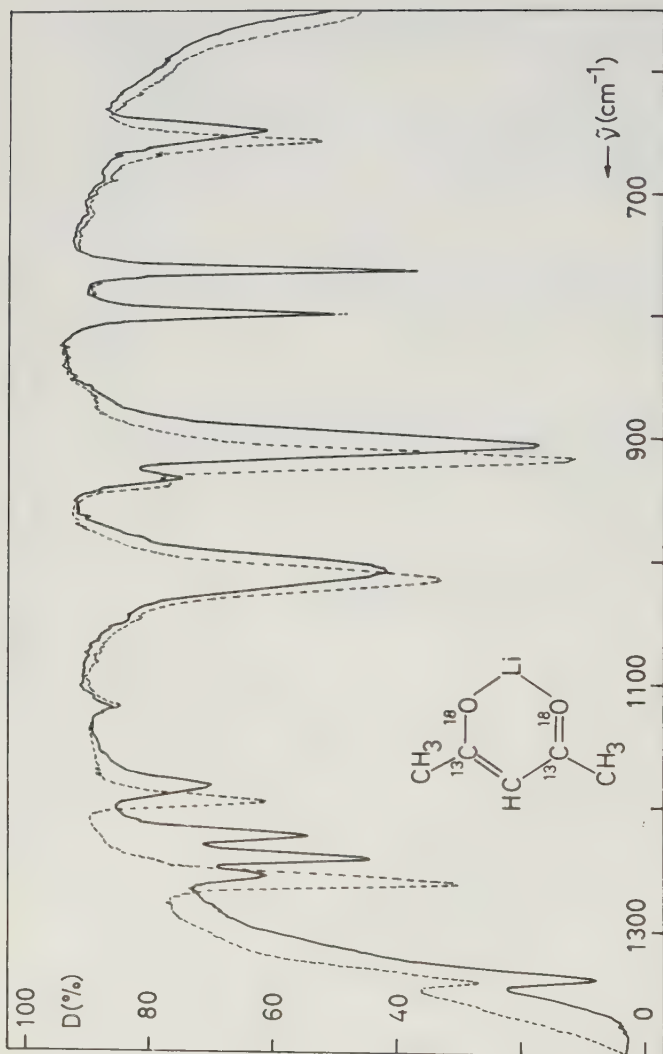


Abb. 49: IR-Spektrum von Lithium-acetylacetonat in KBr,
 — 2.4-¹³C₂-¹⁸O₂-markiert, ---- unmarkiert

Natrium-acetylacetonat

Der Komplex wurde im Frequenzbereich $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ nicht untersucht, da durch das ungünstige Verhältnis von Substanz zu KBr (1:1000) ein Austausch von Natrium durch Kalium in dem Komplex eintrat. Dadurch zeigte das Spektrum der unmarkierten Substanz sowohl die Banden von Natrium- als auch von Kalium-acetylacetonat. Eine Auswertung der markierten Verbindung war aus diesem Grunde nicht möglich.

Die dritte Komponente der Dreieraufspaltung der Bande bei 1236 cm^{-1} durch $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Markierung ist leider nicht zu erkennen, da sie mit der Bande bei 1200 cm^{-1} zusammenfällt. Die deutliche Dreieraufspaltung der Schwingungsfrequenz bei 650 cm^{-1} (-5 und -9 cm^{-1}) bedeutet, daß in der vorliegenden Schwingung eine beträchtliche Deformation des $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Gerüsts stattfindet.

Kalium-acetylacetonat

Wenn auch hier keine ^{18}O -Markierung durchgeführt wurde, so muß man doch der Bande bei 1617 cm^{-1} einen beträchtlichen $\text{C}=\text{O}$ -Charakter zuschreiben, da sie durch $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}$ -Markierung nur um -2 cm^{-1} verschoben wird. Diese Markierung muß aber einen starken Einfluß auf die Bande bei 1506 cm^{-1} haben, da deren Intensität stark abnimmt, die verschobene Komponente anscheinend durch die breite Bande bei 1459 cm^{-1} verdeckt wird.

Magnesium-acetylacetonat

Die durch $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Markierung verschobenen Banden sind so breit, daß kaum exakte Angaben über die Wellenzahlen der Banden im Bereich $1660 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ gemacht werden können. Dagegen ist auch hier die Dreieraufspaltung der Bande bei 1263 cm^{-1} sehr deutlich (-16 und -32 cm^{-1}), was auch für die Bande bei 662 cm^{-1} (-4 und -10 cm^{-1}) gilt. Die Banden müssen deshalb der symmetrischen $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Valenz- bzw. der ebenen $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Tabelle 14

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), geschätzte Intensitäten I und Frequenz-Magnesium-acetylacetonat.

Na(aca)					K(aca)				
^{12}C		$2.4-^{13}\text{C}_2$			^{12}C		$1.3.5-^{13}\text{C}_3$		
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
					1617	10	1615	10	2
					1506	9	1506	6	0
					1459	10	1455	10	4
					1410	10	1406	10	4
					1357	3	1357		0
1236	8	1253	3	1	1234	9	1231	7	3
		1222	4	14					
1206	4	1199	5	7	1198	5	1197	5	1
1011	10	1009	10	2	1008	10	1002	7	6
912	10	905	10	7	908	10	899	7	9
767	10	767	9	0	760	10	758	9	2
748	1	748	2	0					
656	5	656		0	655	4	653	3	2
		651		5			650	3	5
		647	4	9					

verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Natrium-, Kalium- und

Mg(aca) ₂					Zuordnung
¹² C		2.4- ¹³ C ₂		$\Delta\tilde{\nu}$	
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I		
1612	9	1593	7	19	ν_s (C $\equiv$ O)
1519	10	1511	9	8	ν_{as} (C $\equiv$ C=C)
1471	8	1460	8	11	
1407	9	1397	10	10	
1361	4	1360	4	1	δ_s (CH ₃)
1263	10	1263	2	0	
		1247	4	16	ν_s (C $\equiv$ C=C)
		1231	3	32	
1196	3	1194	4	2	δ (CH)
1020	10	1020	10	0	ρ (CH ₃); γ (CH ₃)
927	9	926	9	1	ν (C-CH ₃)
765	8	764	9	1	γ (CH)
662	5	662		0	
		658	2	4	δ (C $\equiv$ C=C)
		652	1	10	

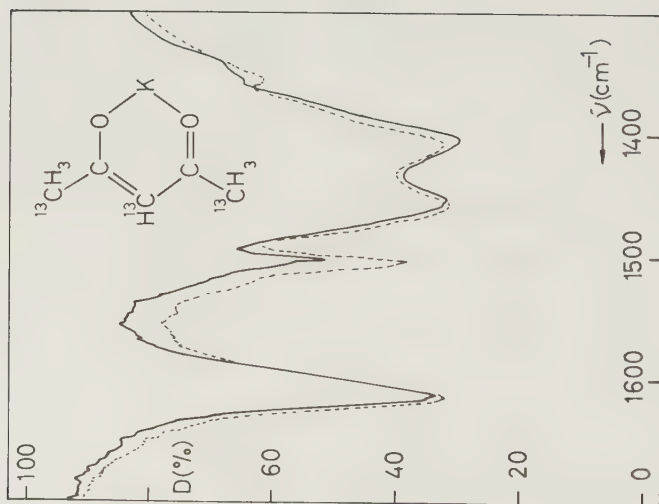


Abb. 50: IR-Spektrum von Kalium-acetylacetonat in KBr, ----- unmarkiert, ——— 1,3,5- $^{13}\text{C}_3$ -markiert

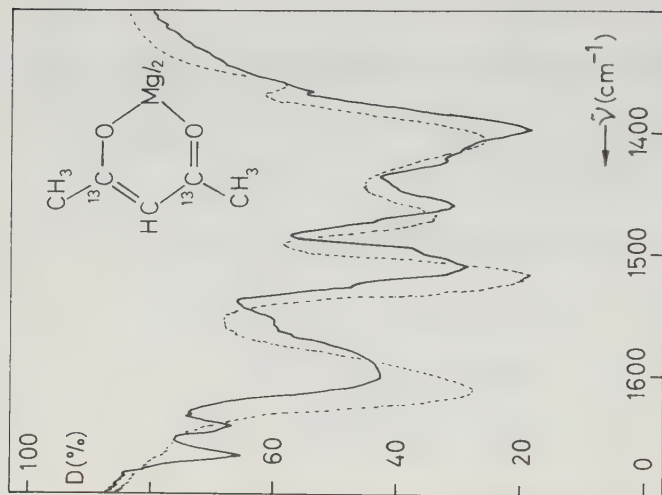


Abb. 51: IR-Spektrum von Magnesium-acetylacetonat in KBr, ----- unmarkiert, ——— 2,4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert

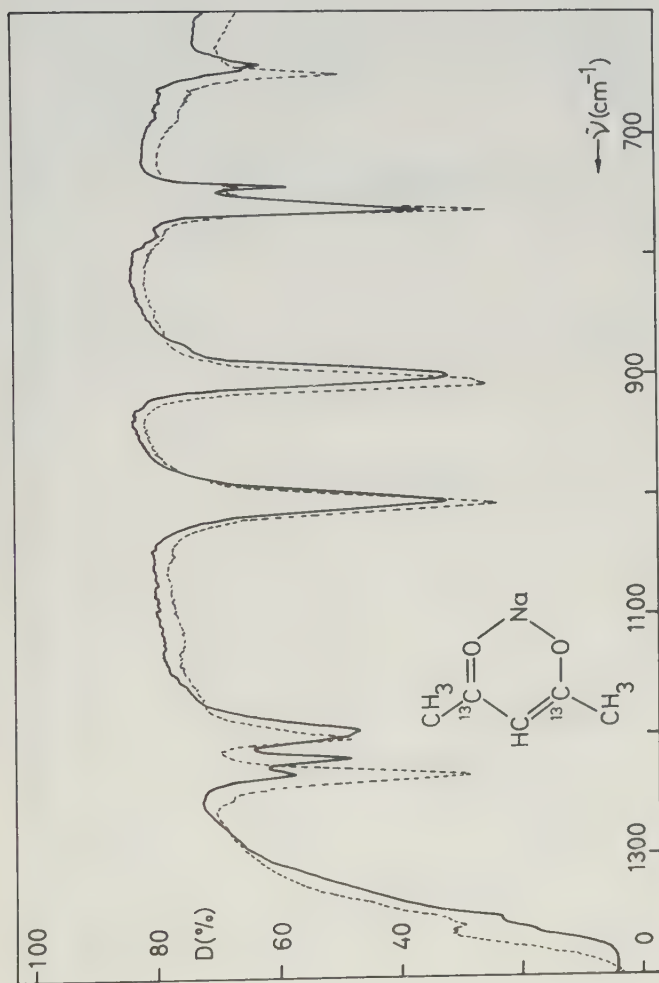


Abb. 52: IR- Spektrum von Natrium-acetylacetonat in KBr,
 ——— 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

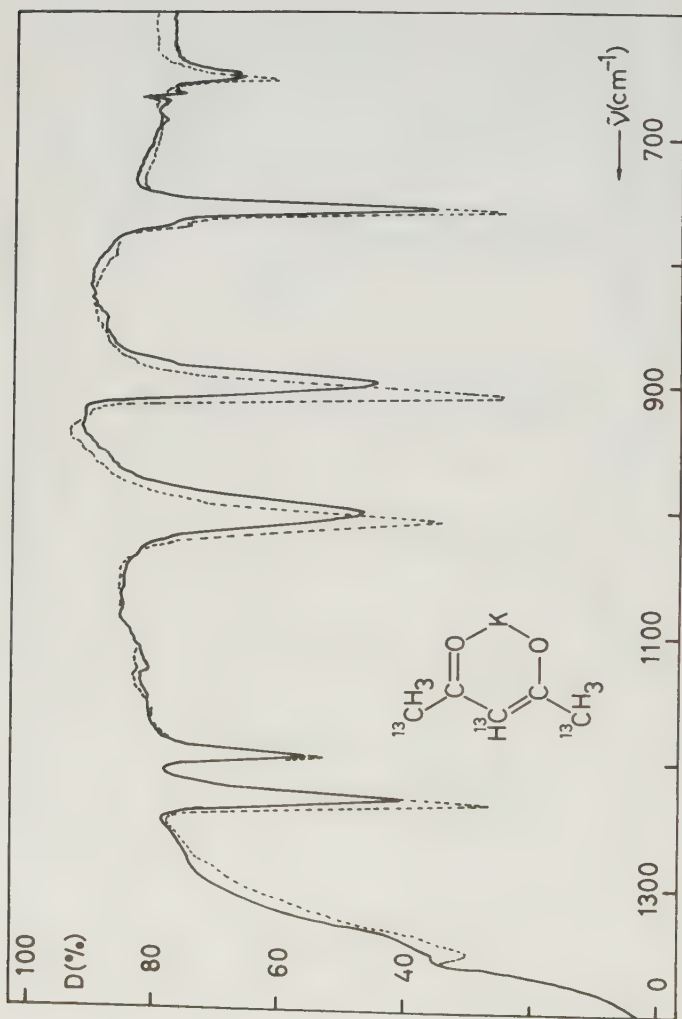


Abb. 53: IR-Spektrum von Kalium-acetylacetonat in KBr,
 — 1,3,5-¹³C₃-markiert, ---- unmarkiert

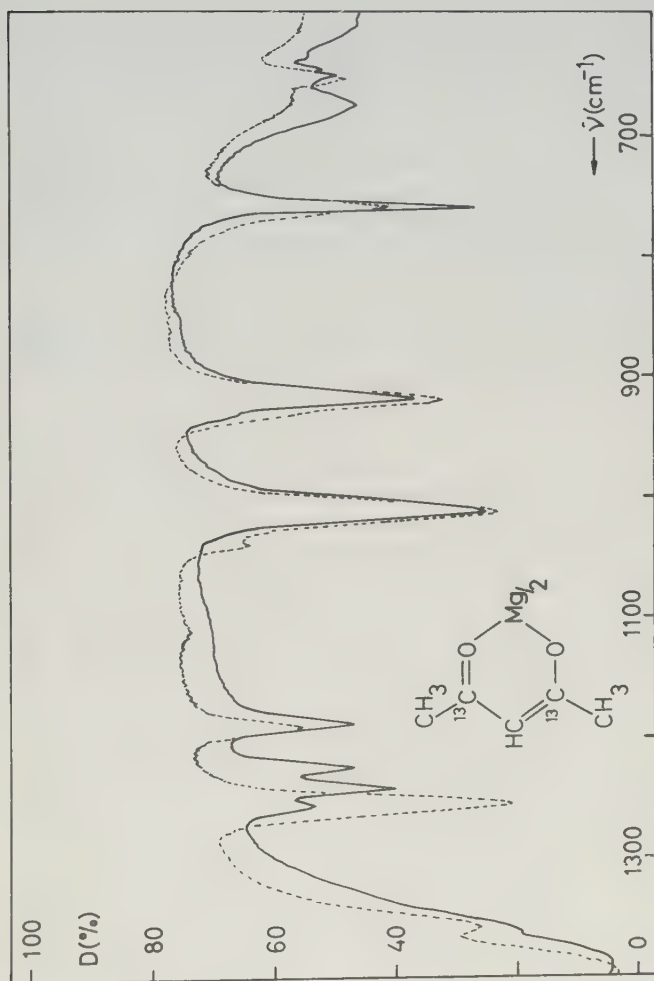


Abb. 54: IR-Spektrum von Magnesium-acetylacetonat in KBr,
 — 2,4-¹³C₂-markiert, ---- unmarkiert

Beryllium-acetylacetonat

Der Umstand, daß der Beryllium-komplex sowohl in CS_2 als auch in CHCl_3 sehr gut löslich ist, gestattet es, daß auch der Frequenzbereich unter 1250 cm^{-1} in Lösung untersucht werden konnte.

Im Gegensatz zum Kupfer(II)-acetylacetonat, wo 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung nur zu einer breiten, um -19 cm^{-1} verschobenen Bande der Schwingungsfrequenz bei 1397 cm^{-1} führt, liegt hier in diesem Falle eine Dreieraufspaltung von -16 und -29 cm^{-1} der Frequenz bei 1394 cm^{-1} (CHCl_3) vor.

Die Dreieraufspaltung der Absorption bei 1300 cm^{-1} ist in KBr, CS_2 und CHCl_3 gleich (-16 und -32 cm^{-1}). Der schwache Einfluß der 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Markierung auf diese Bande (-2 cm^{-1}) zeigt auch hier, daß die C-Atome 1 und 5 nicht bei der vorliegenden Schwingung beteiligt sind. Die starke Verschiebung der Schwingungsfrequenz bei 1532 cm^{-1} bei 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Substitution um -22 cm^{-1} offenbart den starken ν_{as} ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) Charakter der vorliegenden Schwingung. Auf die Abweichungen des Spektrums des Beryllium-acetylacetonates von den Spektren der anderen Metall-acetylacetonate wurde schon in der Einführung hingewiesen. Der Grund liegt darin, daß wegen der kleinen Masse des Berylliums die Be-O-Valenzschwingungen viel kurzwelliger absorbieren als die Me-O-Valenzschwingungen der anderen Komplexe. E.FUNCK ⁵³⁾ konnte zeigen, daß es sich bei der intensiven Bande bei 823 cm^{-1} (KBr) um eine Be-O-Valenzschwingung handelt, da in diesem Bereich keine Gerüstschwingung zu erwarten ist, und die überraschend schwache Bande bei 781 cm^{-1} durch 3- ^2H -Substitution unter 600 cm^{-1} verschoben wird. Wie man aus Abb. 61 erkennen kann, treten in KBr in diesem Falle drei verschobene Banden bei 597 , 590 und 581 cm^{-1} auf, während die intensive Absorption bei 820 cm^{-1} eine viel schärfere Struktur als im unmarkierten Komplex besitzt. Es müssen deshalb auch im unmarkierten Komplex drei γ (CH)-Schwingungen vorliegen, von denen die beiden ersten durch die Bande bei 823 cm^{-1} verdeckt werden.

Daß es sich bei der Dreieraufspaltung der γ (CH)-Schwingung um eine Eigenschaft des festen Zustandes handelt, erkennt man, wenn man die in CS_2 aufgenommenen Spektren vergleicht. Im unmarkierten Komplex findet man eine scharfe und intensive Bande bei 824 cm^{-1} und eine weniger intensive Absorption bei 771 cm^{-1} . Die letztere Bande wird durch 3- ^2H -Markierung nach 573 cm^{-1} verschoben, die intensive Bande nur nach 820 cm^{-1} (-4 cm^{-1}).

Während sämtliche 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markierten Komplexe eine Dreieraufspaltung der Bande um 650 cm^{-1} zeigen, ist dies hier wie auch beim Lithium-acetylacetonat, nicht der Fall. Anscheinend liegt hier ein Einfluß der kleinen Massen der beiden Metalle auf die Lage oder auf den Schwingungscharakter dieser Absorption vor.

Tabelle 15

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), geschätzte Intensitäten I und Frequenz-

^{12}C						$2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$								
KBr		CHCl_3		CS_2		KBr			CHCl_3			CS_2		
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
1576	8	1579	7			1562		14	1564		15			
1530	10	1532	10			1525	9	5	1524	9	8			
1442		1441	3			1427	2		1433	2				
1393	9	1394	9			1382	8	11	1378	8	16			
						1368		25	1365		29			
1360		1362												
1300	4	1301	3	1298	4	1300	1	0	1301	1	0	1298	1	0
						1283	2	17	1285	2	16	1282	2	16
						1267	1	33	1269	1	32	1266	1	32
1189	2			1185	2	1185	2	4				1179	1	6
1039	9			1038	9	1038	9	1				1037	9	1
1013				1012		1011	7	2				1012	4	0
961	5			959	2	960	5	1				959	2	0
935	7			933	4	931	7	4				930	4	3
823	10			824	10	822	10	1				824	10	0
781	6			771	6	780	6	1				771	6	0
747	6			746	3	746	6	1				746	3	0
661	6			662	4	660	6	1				661	4	1

verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Beryllium(II)-acetylacetonat

1.3.5- ¹³ C ₃						3- ² H						Zuordnung			
CHCl ₃			CS ₂			KBr			CHCl ₃				CS ₂		
$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$		$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
1579	6	0							1569	7	10				$\nu_{\text{as}} (\text{C}\equiv\text{O})$
1576		3													
1532	7	0							1504	10	28				$\nu_{\text{as}} (\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C})$
1510	7	22													
1441	2	0							1440	3	1				$\delta_{\text{as}} (\text{CH}_3)$
1390	9	4							1392	9	2				$\nu_{\text{as}} (\text{C}\equiv\text{O})$
															$\delta_{\text{as}} (\text{CH}_3)$
1300	3	1	1297	4	1	1299	7	11	1301	3	0	1297	4	1	$\nu_{\text{as}} (\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C})$
			1185	2	0										$\delta (\text{CH})$
			1034	8	4	1035	9	4				1033	9	5	$\rho (\text{CH}_3); \gamma (\text{CH}_3)$
			957	1											
			940	2	?	941	8	?				940	7	?	$\nu (\text{C}-\text{CH}_3)$
			923	3											
						860	1					857	1		$\delta (\text{CD}) ?$
			822	10	2	819	10	6				820	10	4	
			769	6	2										$\gamma (\text{CH})$
			745	3	1	741	5	6				740	3	6	
			656	4	6	661	6	0				661	4	0	$\delta (\text{C}-\text{CH}_3)$
						597	3								} $\gamma (\text{CD})$
						590	3								
						581	4200					573	5	198	

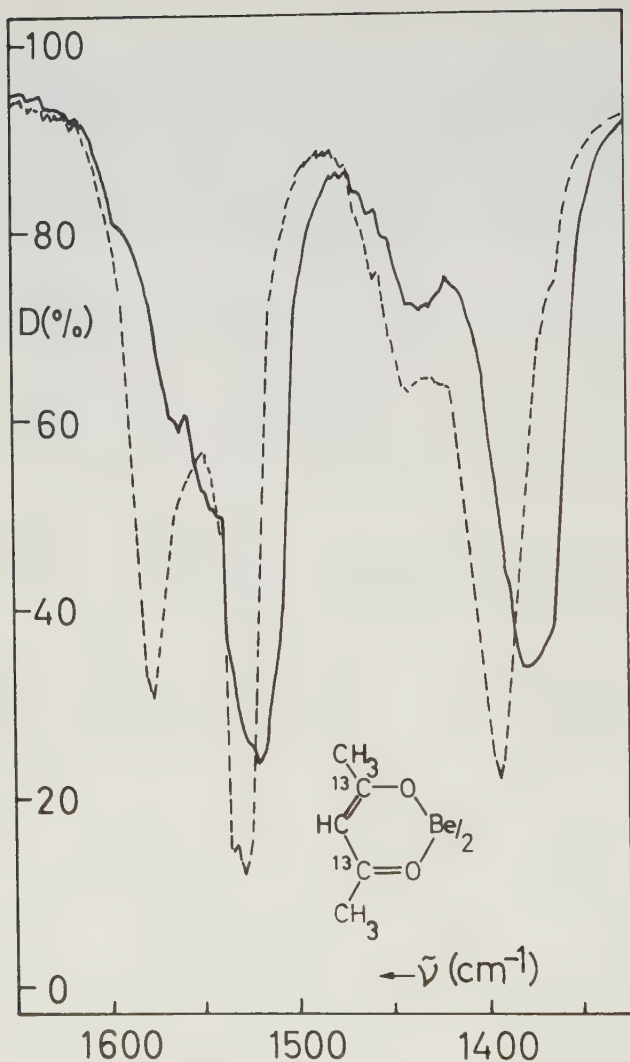


Abb. 55: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat
in CHCl_3 , — 2,4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

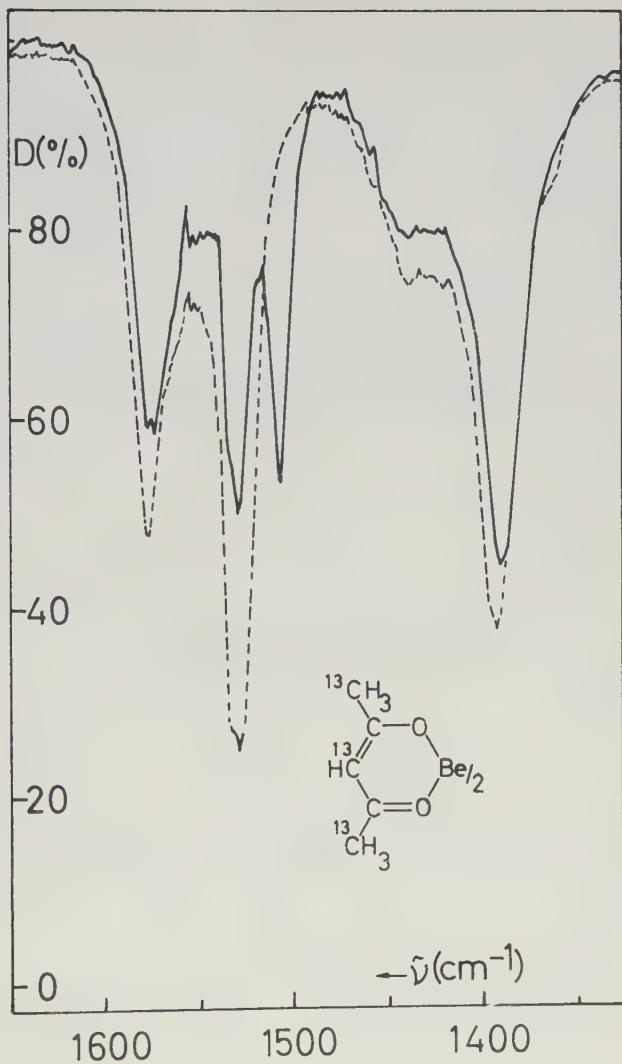


Abb. 56: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat in CHCl_3 , — 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -markiert, ---- unmarkiert

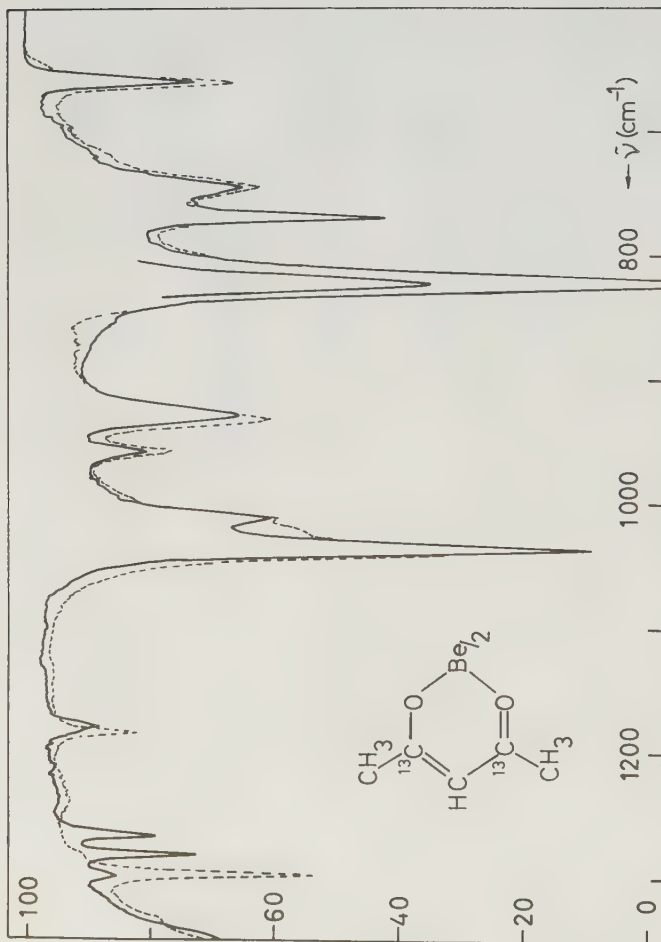


Abb. 57: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat in CS₂,
 — 2.4-¹³C₂-markiert, ---- unmarkiert

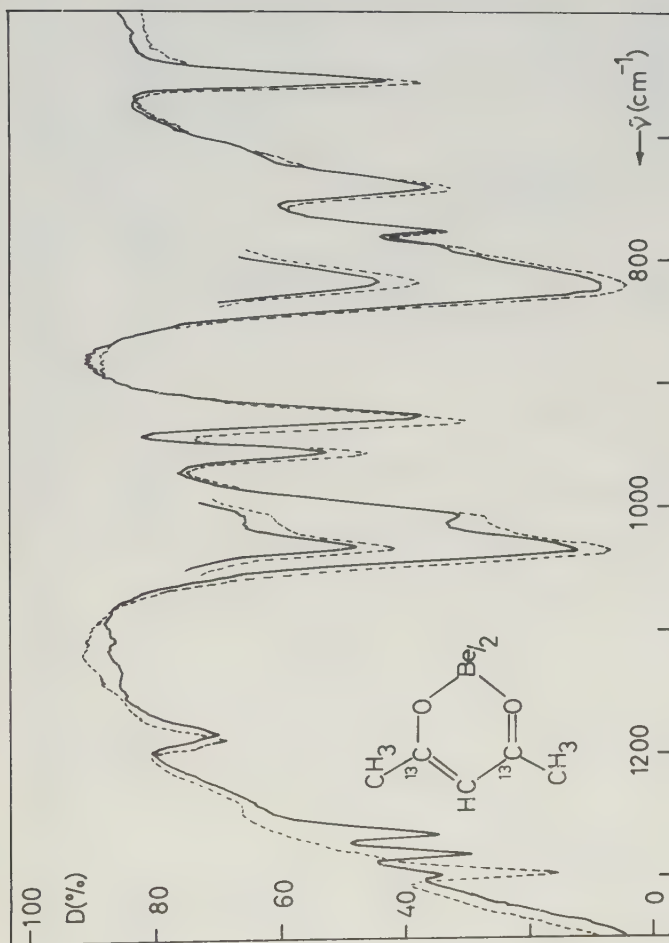


Abb. 58: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat in KBr,
 — 2,4-¹³C₂-markiert, ---- unmarkiert

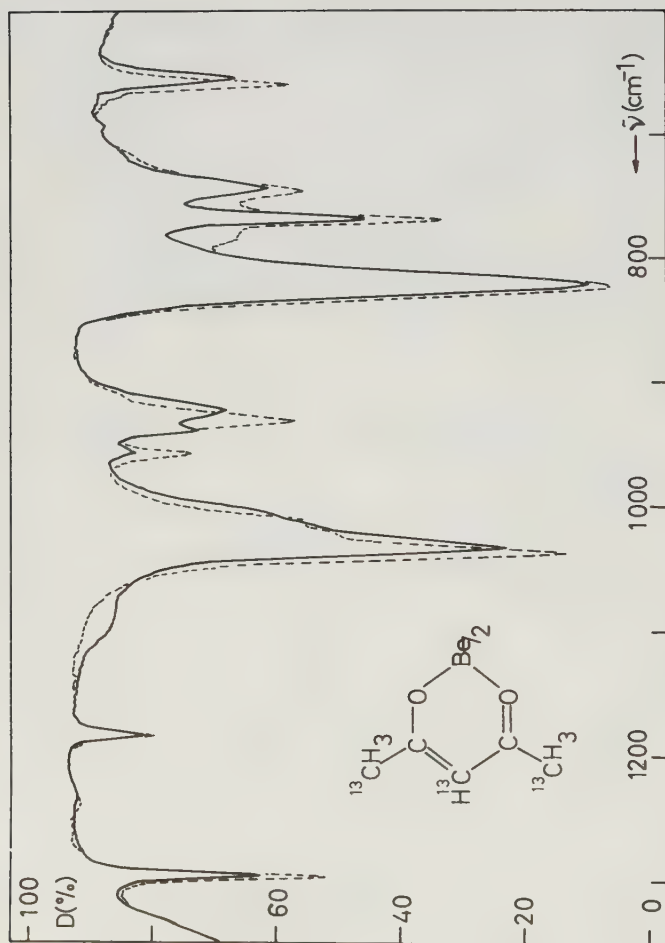


Abb. 59: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat in CS_2 ,
 ——— $1,3,5\text{-}^{13}\text{C}_3$ -markiert, - - - - - unmarkiert

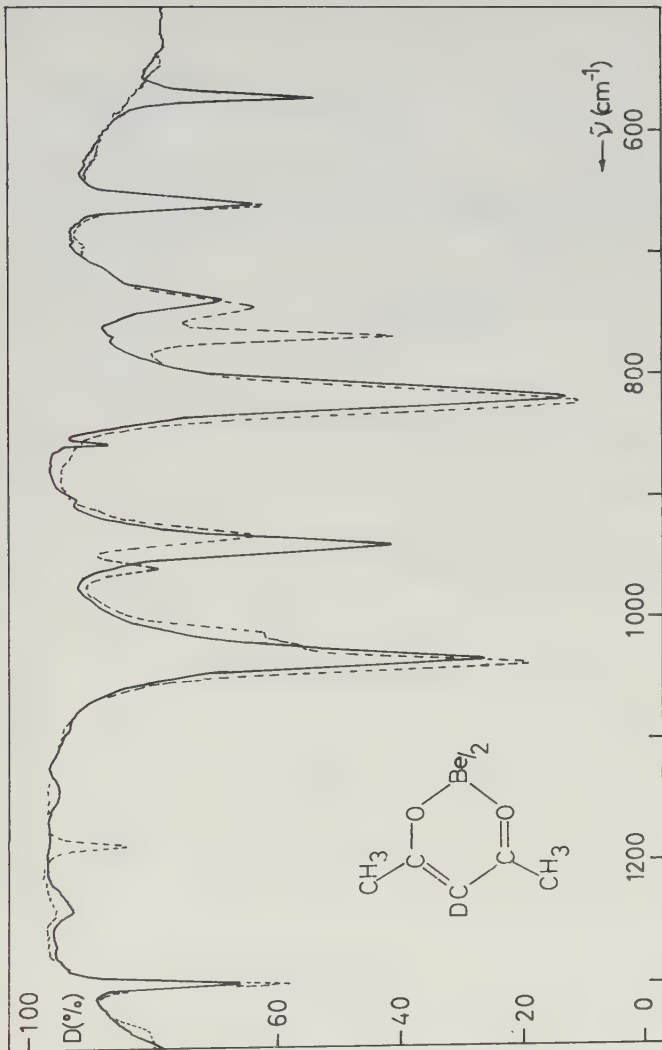


Abb. 60: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat in CS_2 ,
 — $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, ---- unmarkiert

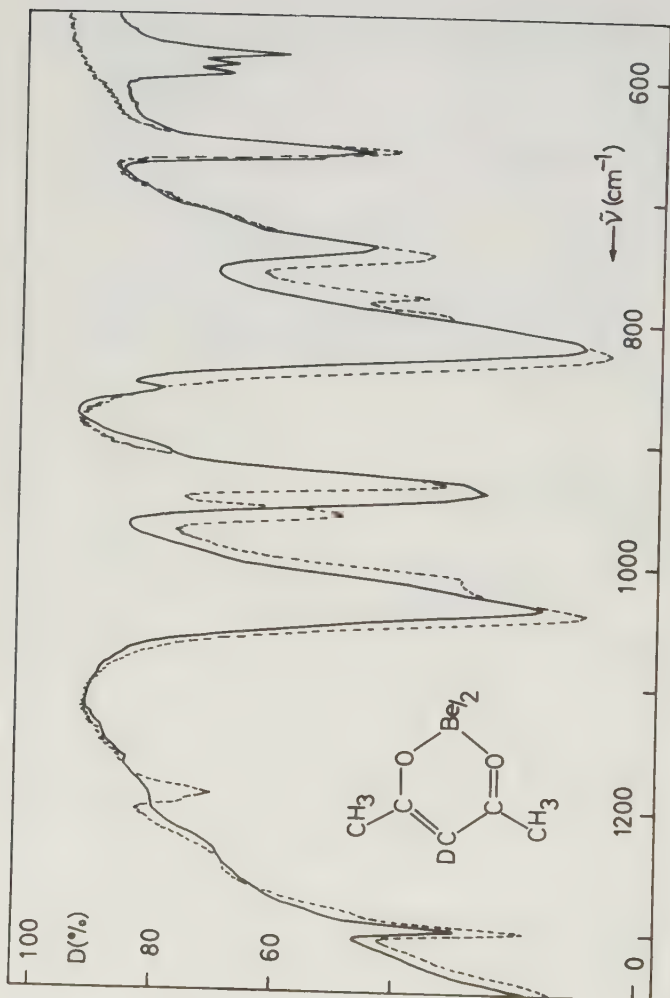


Abb. 61: IR-Spektrum von Beryllium-acetylacetonat in KBr,
 — 3-²H-markiert, ---- unmarkiert

Aluminium(III)-acetylacetonat

Die Spektren wurden in KBr, CHCl_3 und CS_2 aufgenommen. Charakteristisch ist die starke Verschiebung der intensiven Bande bei 1535 cm^{-1} um -23 cm^{-1} durch $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}$ -Substitution. ($\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$.) In KBr treten ähnlich dem Berylliumkomplex drei $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen auf (787 , 777 und 771 cm^{-1}), während in CS_2 nur noch eine Absorption bei 771 cm^{-1} zu erkennen ist.

Tabelle 16

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), Intensitäten I und Frequenzverschiebungen-

^{12}C								
KBr		CHCl_3		CS_2		KBr		
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
		1592	9					
		1535	10					
		1461	5					
		1414	6					
		1388	6					
1289	10	1291	3	1289	10	1287	10	2
1190	3			1192	4	1189	3	1
1028	9			1028	9	1021	9	7
1017						1010		7
936	8			937	6	931	7	5
787						784		3
777	7					775	7	2
771				771	9	769		2
687	7			687	4	682	7	5
660	6			658	3	658	4	2
						654		6
592	8			594	3	592	8	0
576				576	4	574		2

$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Aluminium(III)-acetylacetonat

$1.3.5-^{13}\text{C}_3$						Zuordnung
$\tilde{\nu}$	CHCl_3 I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	CS_2 I	$\Delta\tilde{\nu}$	
1591	9	1				$\nu_s (\text{C}\equiv\text{O})$
1533	8	2				$\nu_{as} (\text{C}=\text{C}=\text{C})$
1512	6	23				
1461	5	0				
1412	6	2				
1384	6	4				
1290	3	1	1287	10	2	$\nu_s (\text{C}=\text{C}=\text{C})$
			1191	4	1	$\delta (\text{CH})$
			1022	9	6	$\rho (\text{CH}_3); \gamma (\text{CH}_3)$
			931	6	6	$\nu (\text{C}-\text{CH}_3)$
						$\gamma (\text{CH})$
			770	9	1	
			681	4	6	
			655	2	3	
			651			
			592	3	2	
			573	4	3	

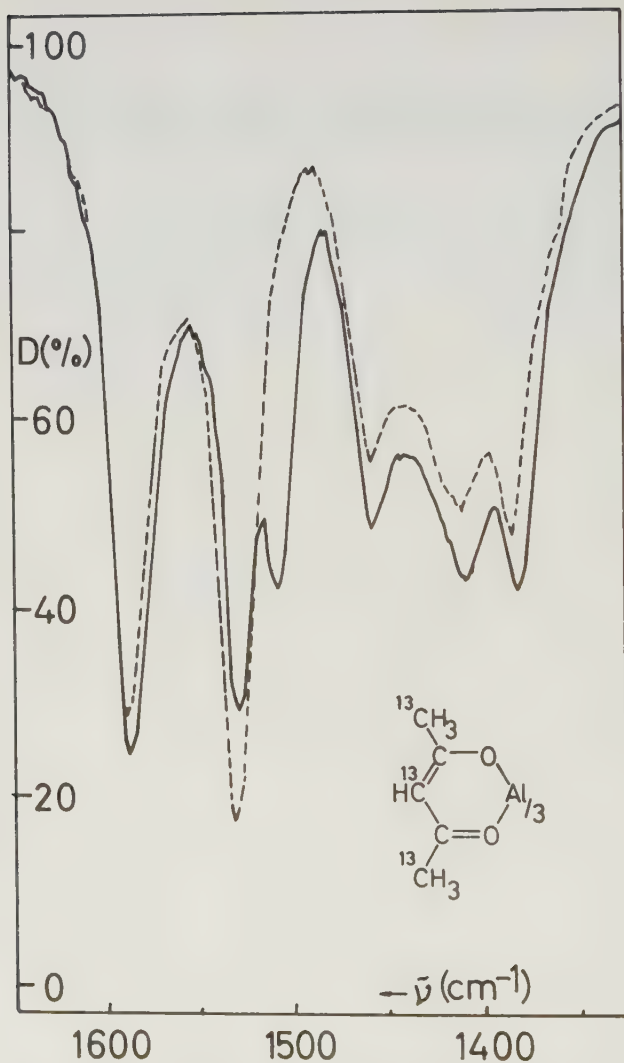


Abb. 62: IR-Spektrum von Aluminium-acetylacetonat in CHCl_3 , — 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -markiert, ---- unmarkiert

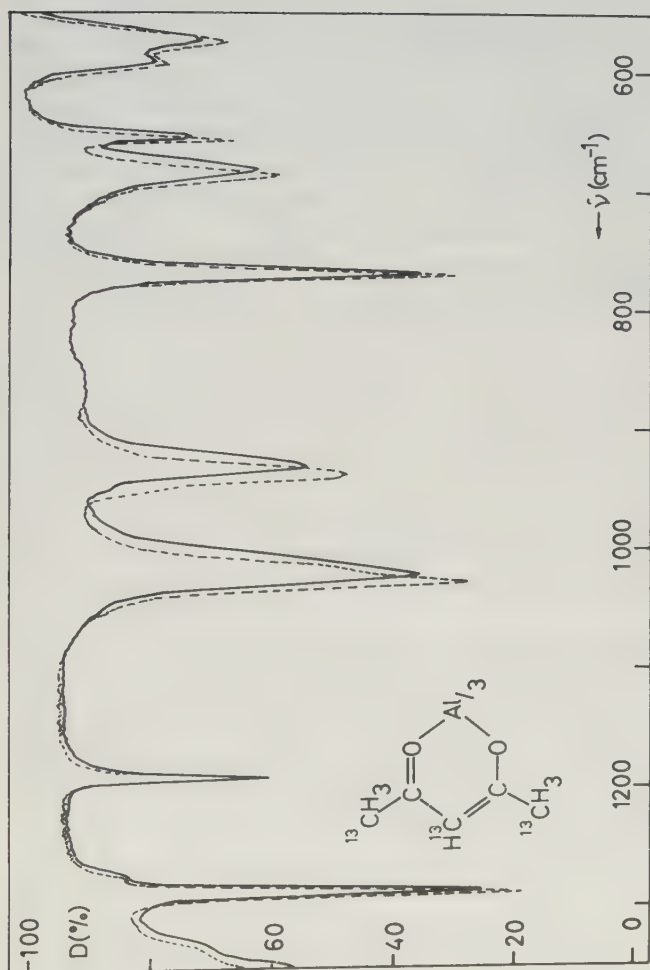


Abb. 63: IR-Spektrum von Aluminium-acetylacetonat in CS_2 ,
 ——— $1,3,5\text{-}^{13}\text{C}_3$ -markiert, - - - - - unmarkiert

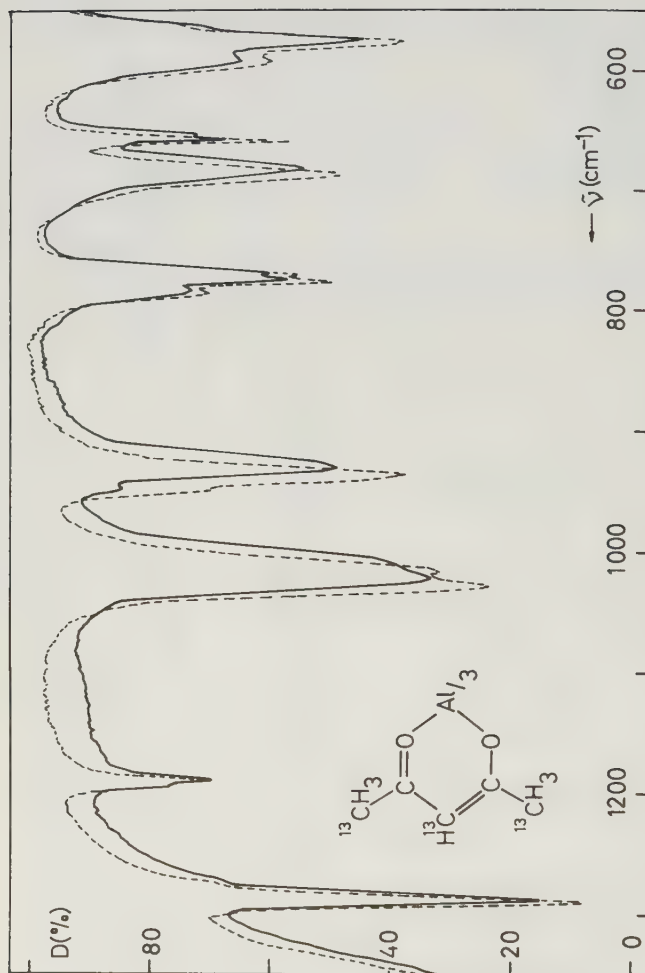


Abb. 64: IR-Spektrum von Aluminium-acetylacetonat in KBr,
 — 1,3,5- $^{13}\text{C}_3$ -markiert, ---- unmarkiert

Palladium(II)-acetylacetonat

Im Gegensatz zu dem Kupfer(II)-acetylacetonat zeigen die Banden bei 1520 und 1378 cm^{-1} bei 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung deutliche Dreieraufspaltung (-7 und -13 bzw. -14 und -28 cm^{-1}). Die starken Frequenzbeeinflussungen der Banden bei 1520 cm^{-1} (1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Markierung = -23 cm^{-1}) und 1276 cm^{-1} (2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung = -17 und -34 cm^{-1}) ermöglichen eine eindeutige Schwingungszuordnung dieser 3 Banden (Tabelle 17). Zur endgültigen Klarheit müßte noch eine $^{18}\text{O}_2$ -Markierung vorgenommen werden, aber der Einfluß der ^{13}C -Markierungen auf die erste Bande bei 1555 cm^{-1} (2.4- $^{13}\text{C}_2$ = -16 cm^{-1} , 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ = -3 cm^{-1}) läßt den starken $\text{V}\text{C}=\text{O}$ -Charakter der vorliegenden Schwingung erkennen.

Der starke Einfluß der 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -Markierung auf die Bande bei 939 cm^{-1} (CS_2) ist bemerkenswert, die zu erwartende starke Beteiligung der C-Atome 1 und 5 an der vorliegenden Schwingung kann nur eine 1.5- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung zeigen.

Ähnlich wie der Kupfer(II)-Komplex zeigt auch Palladium-acetylacetonat eine charakteristische Dreiergruppe zwischen 700 und 600 cm^{-1} , Während die drei Banden beim Kupfer-komplex um 32 und 39 cm^{-1} voneinander getrennt sind, beträgt die Aufspaltung hier nur 21 und 17 cm^{-1} .

Das ließe schon vermuten, daß diese drei Banden nicht analog den Banden des Kupfer(II)-Komplexes zugeordnet werden können (K.Nakamoto und Mitarbeiter ⁵⁾), sondern, daß anscheinend die dritte, langwelligste Bande sich zwischen die beiden ersten Banden (bezogen auf den Kupfer(II)-Komplex) geschoben hat. Die ^{13}C -Markierungen zeigen, daß diese Annahme richtig ist. Während sowohl die erste als auch die dritte Bande durch ^{13}C -Markierungen relativ stark verschoben werden, betragen die Verschiebungen der mittleren Absorption nur maximal -1 cm^{-1} . Bei dieser Bande muß es sich analog der Kupfer(II)-Verbindung um die Absorption einer Schwingung mit starkem Pd-O-Valenzschwingungscharakter handeln. Da trotz der beträchtlich größeren Masse des Palladiums

Tabelle 17

Frequenzen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), geschätzte Intensitäten I und Frequenz-

^{12}C						$2.4-^{13}\text{C}_2$					
KBr		CHCl_3		CS_2		KBr		CHCl_3			
$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$
1567	10	1555	8			1560		7	1539	6	16
1547	8					1530					
1519	10	1520	10			1517	10	2	1519		1
									1513	9	
									1507		
		1430	2						1430	2	0
1391	4	1378	9			1375	6	16	1378		0
									1364	8	14
									1350		28
1355	2					1355	6	0			
1271	10	1276	4	1273	6	1273	2	+2	1276	1	0
						1256	6	15	1259	2	17
						1240	5	31	1242	1	34
1198	4			1200	4	1192	2	6			
1021	9			1027	5	1018	8	3			
937	9			939	5	936	8	1			
785				778	10	785		0			
780	10					780	10				
699	6			699	2	698	5	1			
678	8			678	3	678	7	0			
661	5			663	2	656	2	6			

änderungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) von Palladium(II)-acetylacetonat

1.3.5- $^{13}\text{C}_3$									Zuordnung
KBr			CHCl_3			CS_2			
$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	
			1552	8	3				$\nu_{\text{as}} (\text{C}\equiv\text{O})$
			1519	8	1				
			1497	7	23				$\nu_{\text{as}} (\text{C}=\text{C}=\text{C})$
			1430	2	0				$\delta_{\text{as}} (\text{CH}_3)$
			1374	9	4				$\nu_{\text{as}} (\text{C}\equiv\text{O})$
									$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)$
1270	10	1	1274	4	2	1271	6	2	$\nu_{\text{s}} (\text{C}=\text{C}=\text{C})$
1198	4	0				1199	4	1	$\delta (\text{CH})$
1015	9	6				1018	5	9	$\rho (\text{CH}_3); \gamma (\text{CH}_3)$
933	6	4				929	3	10	
917	5	20				921		18	$\nu (\text{C}-\text{CH}_3)$
784		1				776	10	2	$\gamma (\text{CH})$
777	10	3							
694	6	5				693	2	6	$\delta (\text{C}+\text{CH}_3)$
677	9	1				677	3	1	$\nu (\text{Pd}-\text{O})$
658	4	3				662	2	1	$\delta (\text{C}=\text{C}=\text{C})$

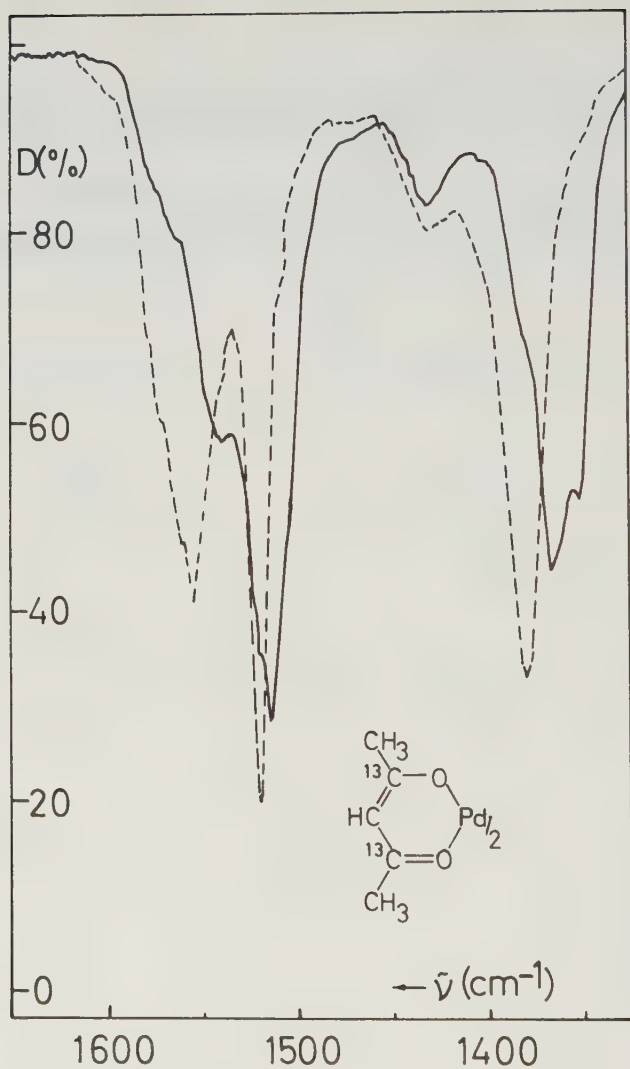


Abb. 65: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in CHCl_3 , — 2,4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

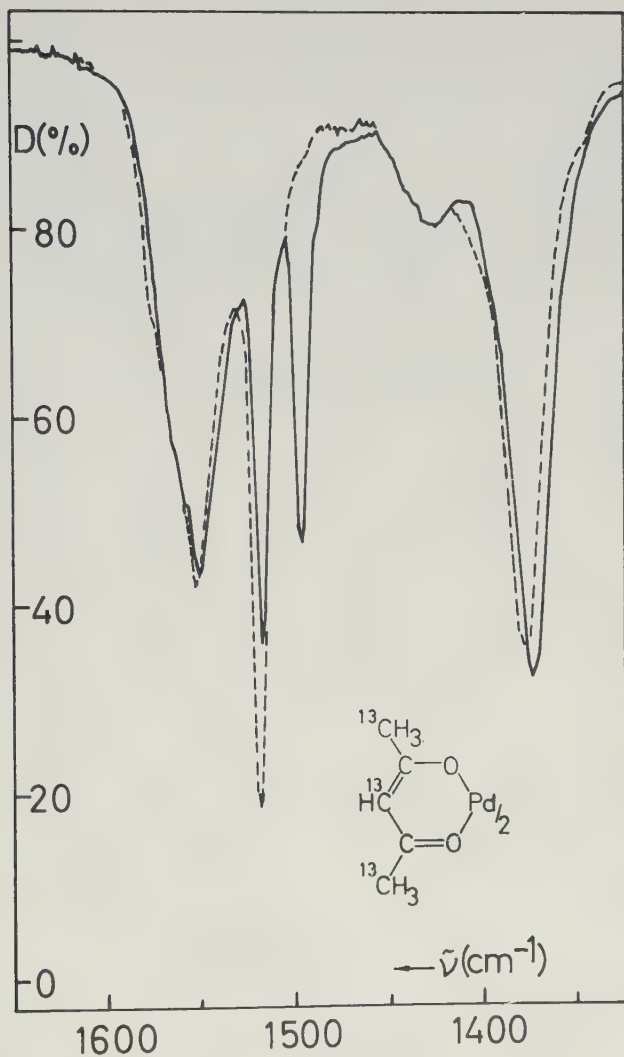


Abb. 66: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in CHCl_3 , — 1,3,5- ${}^{13}\text{C}_3$ -markiert, ---- unmarkiert

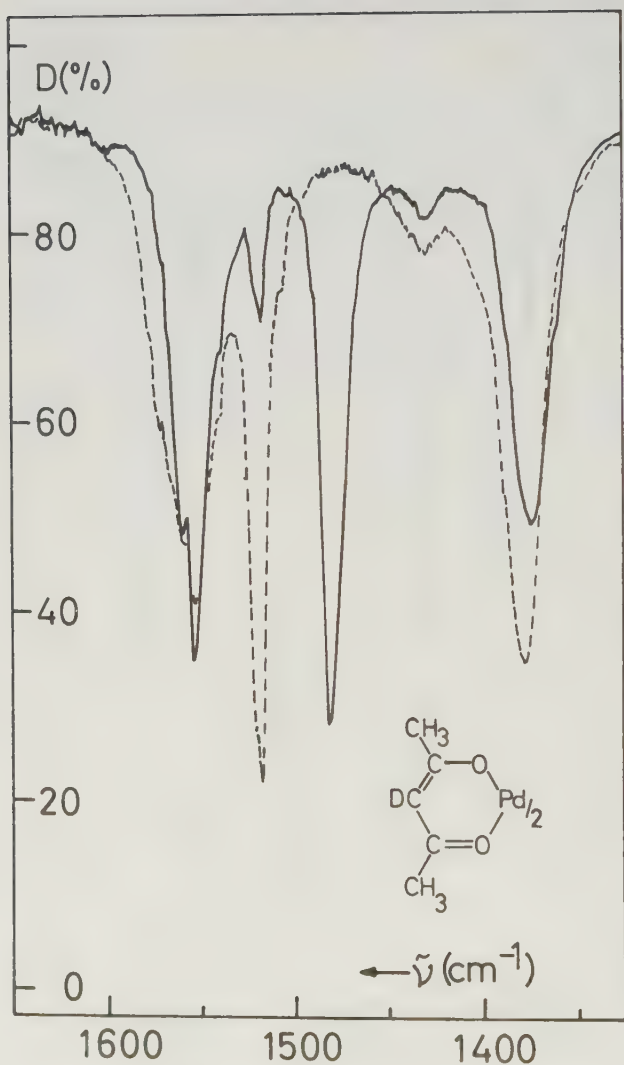


Abb. 67: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in CHCl_3 , — $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, ---- unmarkiert

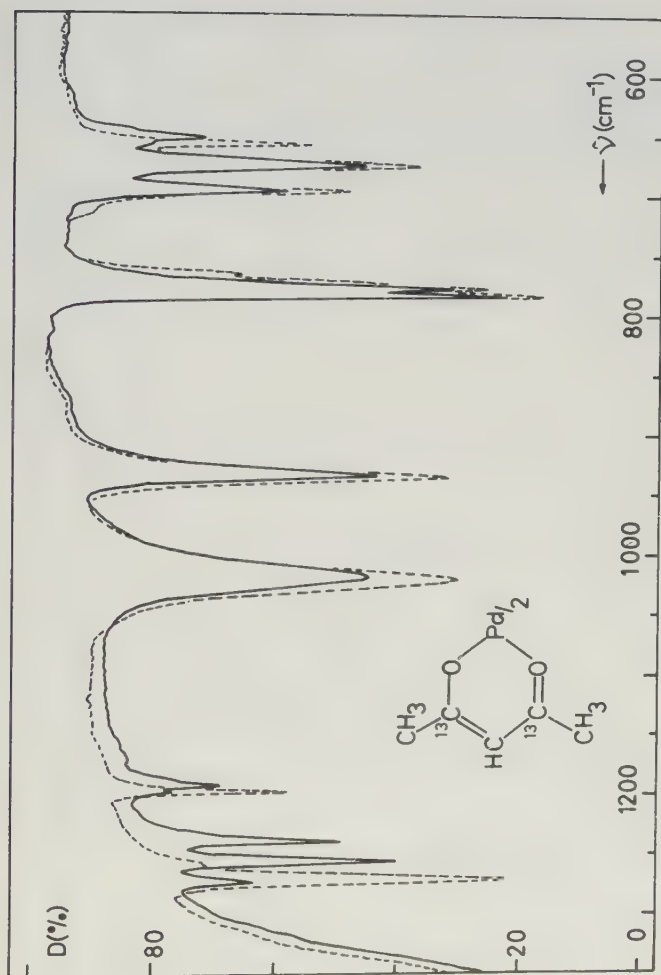


Abb. 68: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 2,4-¹³C₂-markiert, ---- unmarkiert

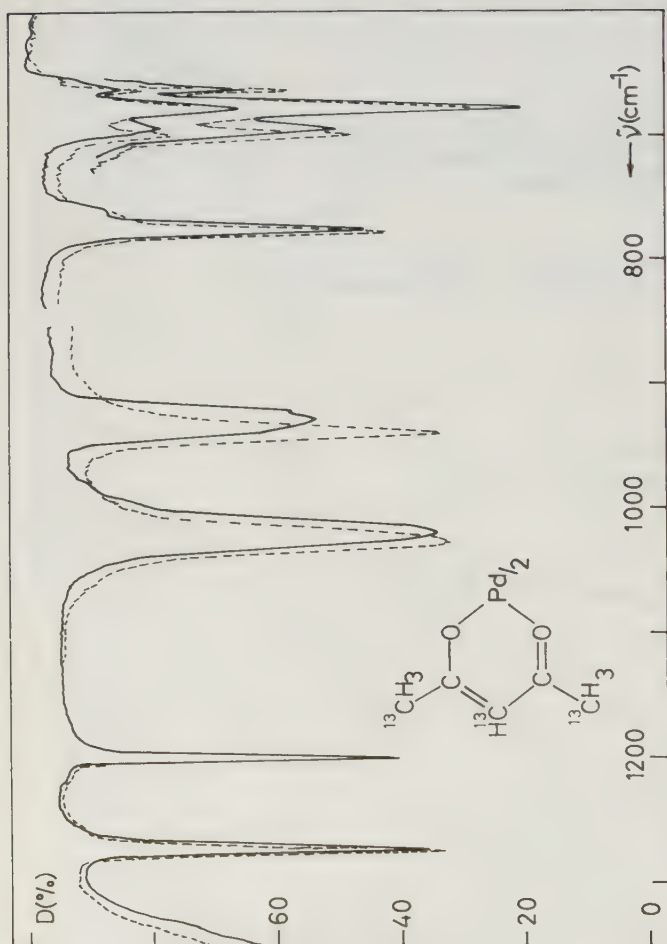


Abb. 69: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in CS_2 ,
 — 1,3,5- $^{13}\text{C}_3$ -markiert, ---- unmarkiert

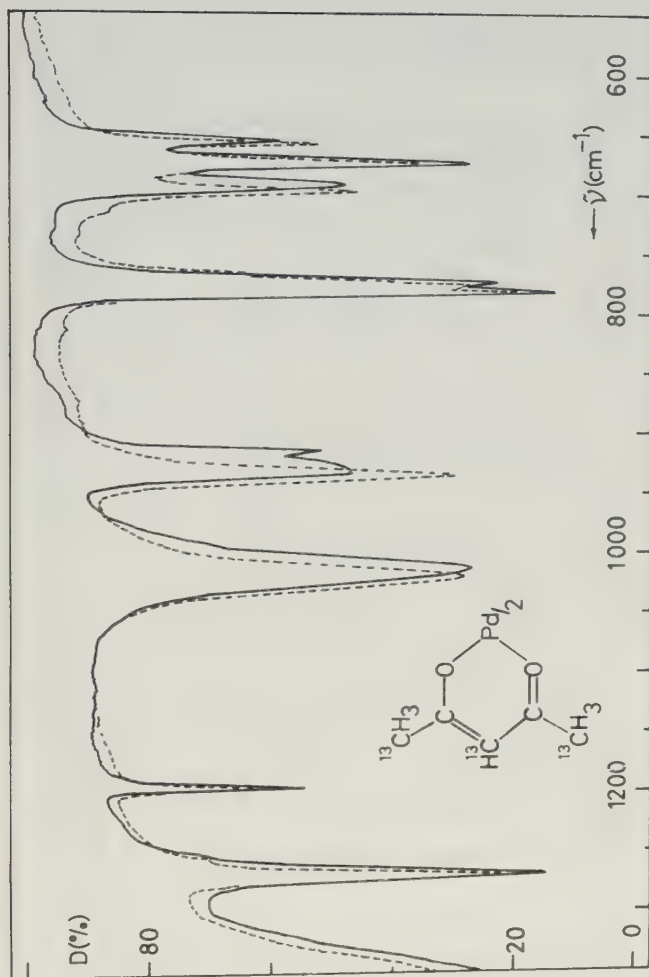


Abb. 70: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in KBr,
 — 1,3,5-¹³C₃-markiert, ---- unmarkiert

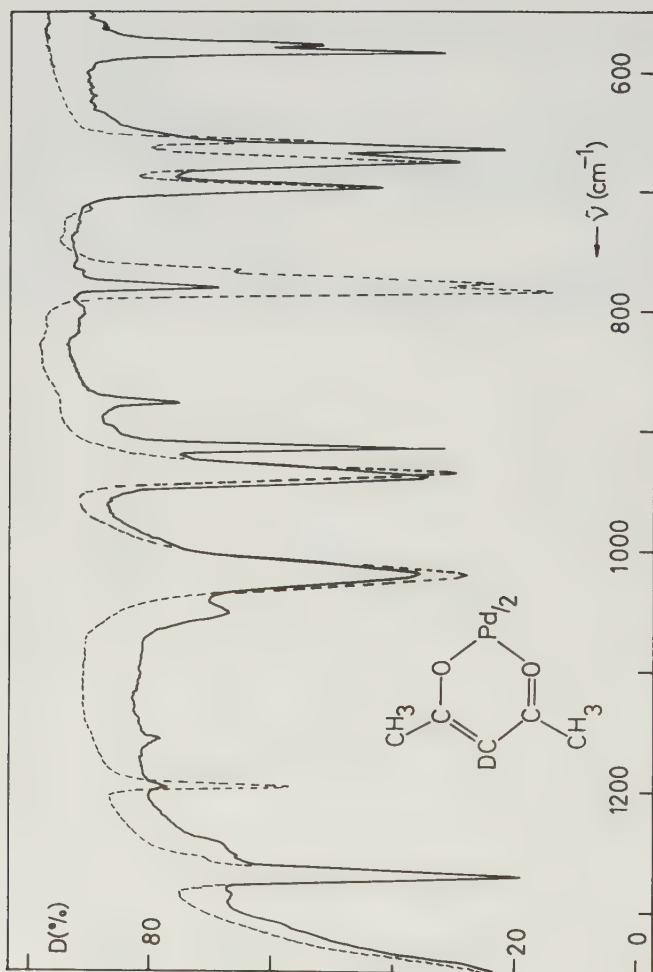
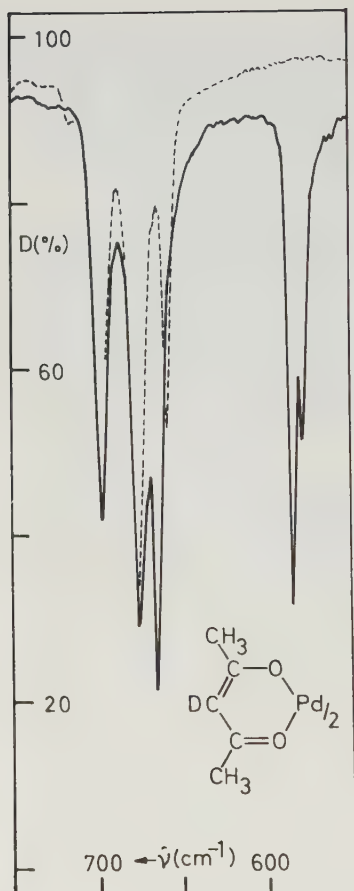


Abb. 71: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in KBr,
 ——— $3\text{-}^2\text{H}$ -markiert, - - - - - unmarkiert

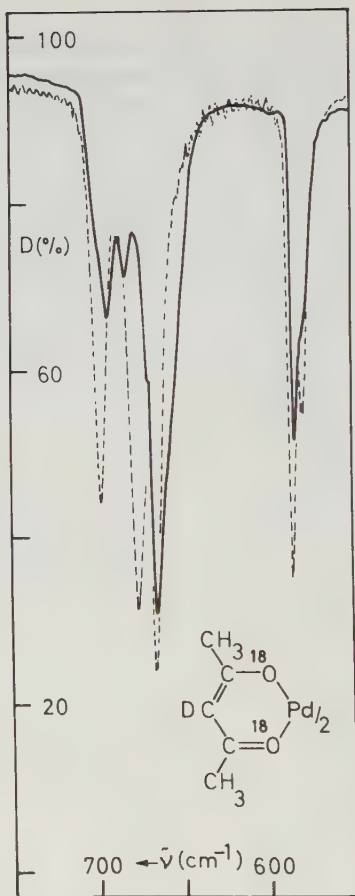
eine kurzweilige Verschiebung gegenüber dem Kupfer(II)-Komplex stattfindet, muß man annehmen, daß die Pd-O-Bindung viel stärker als die Cu-O-Bindung ist. Dies wird einmal durch die von K.E.LAWSON ⁶⁾ angegebenen Stabilitätskonstanten, andererseits durch die von K.NAKAMOTO und Mitarb. ⁵⁾ berechneten Me-O-Kraftkonstanten bestätigt.

Eindeutig wäre diese Zuordnung, wenn man hierzu noch die Werte einer ^{18}O -Markierung heranziehen könnte. Diese Markierung wurde auch im Rahmen dieser Arbeit versucht; leider trat beim Rücktausch des durch $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ mit eingeschleppten Deuteriums mit Methanol kein vollständiger Austausch ein, so daß ein $^{18}\text{O}_2$ - $3\text{-}^2\text{H}$ -markierter Palladiumkomplex gewonnen wurde. Im Falle des Kupferkomplexes hätte die zusätzliche $3\text{-}^2\text{H}$ -Anreicherung für die zu betrachtenden Banden keinen Einfluß auf die Frequenzverschiebungen gehabt. Die Bande bei 663 cm^{-1} des Palladiumkomplexes wird aber um $+6\text{ cm}^{-1}$ durch $3\text{-}^2\text{H}$ -Markierung verschoben, so daß der Einfluß der zusätzlichen ^{18}O -Markierung auf die 2. Bande nicht klar zu erkennen ist. In Abb. 72 sind die Spektren von unmarkiertem-, $3\text{-}^2\text{H}$ - und $^{18}\text{O}_2$ - $3\text{-}^2\text{H}$ -markiertem Palladium-acetylacetonat in diesem Bereich dargestellt.

Auf eine Besonderheit des $^{18}\text{O}_2$ - $3\text{-}^2\text{H}$ -markierten Komplexes sei hier zum Abschluß noch hingewiesen. Wie schon bei der Besprechung der isotopen Kupfer(II)-Komplexe erwähnt, haben $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Markierung relativ starken Einfluß auf die $\delta(\text{CH})$ -Schwingungsfrequenz bei 1189 cm^{-1} , während $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Substitution die Frequenz nicht verschiebt. Die durch $3\text{-}^2\text{H}$ -Markierung verschobene $\delta(\text{CH})$ -Frequenz des Palladium(II)-Komplexes spaltet nun bei zusätzlicher $^{18}\text{O}_2$ -Substitution dreifach auf (-5 und -10 cm^{-1}), wodurch der starke Einfluß der asymmetrischen C-O-Valenzschwingung eindeutig bewiesen ist (Abb. 73).



a



b

Abb. 72: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat in KBr

a) ——— 3-²H-markiert, ---- unmarkiert

b) ——— 3-²H-¹⁸O₂-markiert, ---- 3-²H-markiert

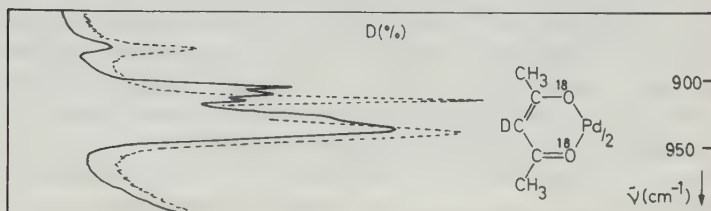


Abb. 73: IR-Spektrum von Palladium(II)-acetylacetonat
in KBr im Frequenzbereich 1000 - 850 cm⁻¹

———— 3-²H-¹⁸O₂-markiert
 ----- 3-²H-markiert

VI. Diskussion der Massenspektren der isotopen Kupfer(II)-

Komplexe

Die Auswertung der Massenspektren erscheint zunächst hoffnungslos, da schon im unmarkierten Kupfer(II)-Komplex neben den starken Molekülpeaks $\frac{m}{e}$ 261 (Kupfer 63) und $\frac{m}{e}$ 263 (Kupfer 65) noch weitere Peaks $\frac{m}{e}$ 262 und 264 auftreten, so daß z.B. im Falle der 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung jeder Peak um 1, 2, 3 und 4 Einheiten verschoben wird. Das führt zu 8 unmittelbar hintereinander folgenden Peaks, aus deren Intensitätsverhältnis nur recht kompliziert und ungenau der ^{13}C -Anreicherungsgrad bestimmt werden kann. Daß im Falle der 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ -, $^{18}\text{O}_2$ - und 2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ -Markierung die Auswertung noch komplizierter ist, bedarf keiner Erläuterung.

Die Massenspektren konnten aber relativ einfach und genau ausgewertet werden, da der sehr intensive Massenpeak $\frac{m}{e}$ 43 des unmarkierten Kupfer(II)-Komplexes eindeutig den beim Zerfall entstehenden Acetylgruppen zugeordnet werden kann. So erhält man unmittelbar aus dem Intensitätenverhältnis

$$\frac{m/e \ 44}{m/e \ 43} \quad \text{bzw.} \quad \frac{m/e \ 45}{m/e \ 43}$$

der 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -, 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ - und $^{18}\text{O}_2$ -markierten Komplexe die jeweilige Isotopenanreicherung. Auch die Bestimmung der isotopen Zusammensetzung des 2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ -markierten Kupfer(II)-Komplexes ist denkbar einfach, wenn man die ^{13}C -Anreicherung gleich der des 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markierten Komplexes, aus der die Verbindung synthetisiert wurde, setzt.

Die isotope Anreicherung von Bis-([3- ^{13}C]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[3- ^{13}C]) und Bis-([3- ^2H]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[3- ^2H]) mußte dagegen aus den Molekülpeaks bestimmt werden. Da aber Einfach- und Doppelmarkierung in einfacher Beziehung zueinander und

zur Gesamtanreicherung stehen, konnte auch hier die Anreicherung relativ genau und einfach bestimmt werden.

In den Abb. 74 und 75 sind Ausschnitte der Massenspektren dargestellt, aus denen man deutlich erkennt, daß nur durch den Umstand, daß die Molekeln in Acetylionen zerfallen, eine genaue Auswertung der Spektren ermöglicht wird.

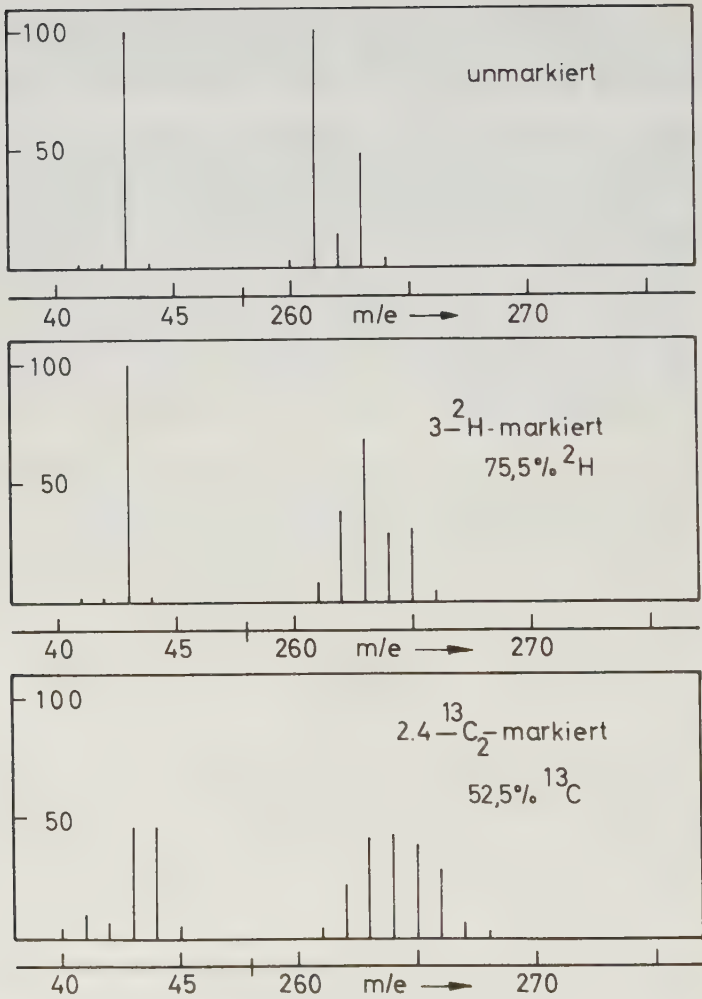


Abb. 74: Massenspektren von Kupfer(II)-acetylacetonat

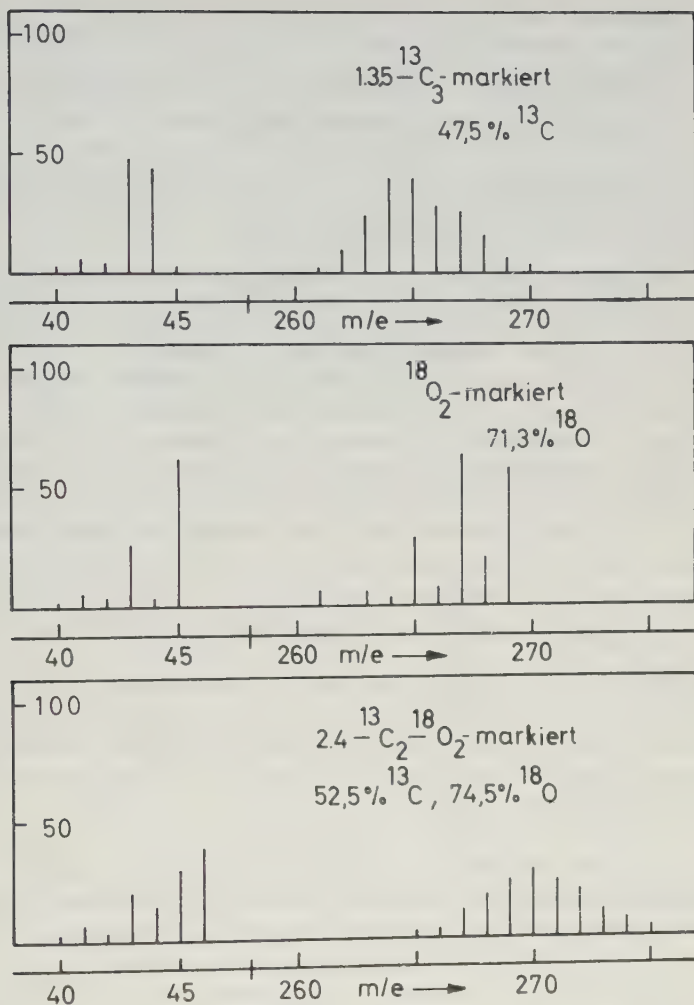


Abb. 75: Massenspektren von Kupfer(II)-acetylacetonat

VII. Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen am $[1.3.5-^{13}\text{C}_3]$ -
Acetylaceton und ^{13}C -markierten Acetylacetonaten des
Palladiums, Aluminiums und Berylliums.

Acetylaceton und eine Reihe von Metall-acetylacetonaten waren öfters Gegenstand von NMR-Untersuchungen.

Dabei richtete sich das Interesse einerseits auf die Bestimmung des Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetylacetons in Abhängigkeit von der Temperatur und des Lösungsmittels ⁵⁴⁾, andererseits wurde versucht auf Grund der Abhängigkeit der Lage des Resonanzsignals des Methin-Protons vom Metallatom der Komplexe, diesen einen mehr oder weniger starken "quasi aromatischen" Charakter zuzuschreiben ⁵⁵⁾.

Während auf diese Probleme hier nicht eingegangen werden soll, erschien es im Rahmen dieser Arbeit doch reizvoll, von einigen diamagnetischen, ^{13}C -markierten Komplexen und des ^{13}C -markierten Acetylacetons selbst die NMR-Spektren aufzunehmen.

Auf Grund der nur 1,1%igen natürlichen Anreicherung des ^{13}C -Atoms sind die " ^{13}C -Satelliten" eines Resonanzsignals und insbesondere die durch Kopplung über mehrere Bindungen auftretenden Aufspaltungen eines Signals nur bei höchster Spektrometerempfindlichkeit zu beobachten.

Da im vorliegenden Fall die ^{13}C -Anreicherung der einzelnen Präparate im Mittel 50% beträgt, erschien es interessant, die Kopplungskonstanten in diesen Verbindungen zu bestimmen.

Der Effekt der Hybridisierung des ^{13}C -Atoms auf die ^{13}C -H-Kopplungskonstante $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ ist eingehend untersucht worden.

Die Theorie fordert, daß die Größe der magnetischen Wechselwirkungskonstante $J_{^{13}\text{C-H}}$ von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

der Bindungselektronen an den beiden Kernen abhängt. Da ein p-Elektron am Kern die Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0 besitzt, während sie bei einem s-Elektron endlich ist, erscheint es verständlich, daß die Kopplung zwischen einem Proton und dem ^{13}C -Kern von dem Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffatoms abhängt. Nach H.GUTOWSKY und C.S.JUAN ⁵⁶⁾ besteht eine lineare Beziehung zwischen der $^{13}\text{C-H}$ Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{^{13}\text{C-H}}$ und dem s-Charakter α_{H^2} (in %) in der C-H-Bindung.

$$(8) \quad J_{^{13}\text{C-H}} = 500 \alpha_{\text{H}^2} \text{ cps}$$

In Tabelle 18 sind einige experimentell bestimmte Kopplungskonstanten zusammen mit den aus Gleichung (8) berechneten Werten aufgeführt, die Übereinstimmung ist sehr gut.

Tabelle 18

Molekül	$J_{^{13}\text{C-H}}$ exp. (Hz)	Hybrid	s-Charakter %	$J_{^{13}\text{C-H}}$ ber. (Hz)
CH_4	125	sp^3	25	125
C_2H_6	125	sp^3	25	125
C_2H_4	157	sp^2	33	167
C_6H_6	158	sp^2	33	167
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	248	sp	50	250

Abweichungen treten dann auf, wenn z.B. stark elektronegative Substituenten mit dem koppelnden C-Atom verbunden sind, in solchen Fällen werden Korrekturglieder in Gleichung (8) eingeführt ⁵⁷⁾.

G.KARABATSOS⁵⁸⁾ berechnete die ^{13}C -C-C-H-Kopplungskonstanten des $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}_{\text{sp}}\text{x}$ -Systems ($\text{x} = 1, 2, 3$) zu

$$\begin{aligned} 1) \quad J_{^{13}\text{C-C-C-H}} &= J_{\text{H-C-C-H}} \cdot 0,3036 \quad (^{13}\text{C}_{\text{sp}3}) \\ (9) \quad 2) \quad J_{^{13}\text{C-C-C-H}} &= J_{\text{H-C-C-H}} \cdot 0,4046 \quad (^{13}\text{C}_{\text{sp}2}) \\ 3) \quad J_{^{13}\text{C-C-C-H}} &= J_{\text{H-C-C-H}} \cdot 0,6069 \quad (^{13}\text{C}_{\text{sp}}) \end{aligned}$$

Die aus diesen Formeln berechneten Kopplungskonstanten ($^{13}\text{C}_{\text{sp}3} : 2,2 \text{ Hz}$, $^{13}\text{C}_{\text{sp}2} : 3,0 \text{ Hz}$) sind aber viel niedriger als die von dem Autor an einer Reihe von Verbindungen gefundenen Werte ($^{13}\text{C}_{\text{sp}3} : 3,59\text{-}5,99 \text{ Hz}$, $^{13}\text{C}_{\text{sp}2} : 3,72\text{-}6,43 \text{ Hz}$), so daß der Autor noch andere Effekte wie den Einfluß der Elektronegativität der Substituenten, der Bindungswinkel und atomarer Ringströme diskutiert.

Die Abb. 76 - 80 zeigen die NMR-Spektren von $[1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3]\text{-Acetylaceton}$, $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}$ und $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3\text{-markiertem Palladiumacetylacetonat}$ und den $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3\text{-markierten Acetylacetonaten}$ des Berylliums und des Aluminiums. Deutlich sind die Aufspaltungen der $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_2\text{-}$ und CH-Signale zu erkennen. Auf Grund des Kernspins $1/2$ von Kohlenstoff-13 findet eine Dublettaufspaltung der Resonanzsignale der unmarkierten Verbindungen statt. Die in den Spektren erkennbare 1:2:1 - Triplettaufspaltung der einzelnen Signale beruht auf der nur ca. 50%igen ^{13}C -Anreicherung der Substanz.

Die erhaltenen δ - und J-Werte sind in Tabelle 19 angegeben und stehen in Einklang mit den aus Formeln (8) und (9) berechneten Werten.

So sieht man deutlich die Abhängigkeit der ^{13}C -H-Kopplung vom Hybridisierungsgrad des ^{13}C -Atoms,

Hybridisierung	$J_{^{13}\text{C-H exp.}}$ (Hz)	$J_{^{13}\text{C-H ber.}}$ (Hz)
sp^3	128,0 - 129,5	125
sp^2	160,8 - 167,5	167

die man aber auch im Falle der $^{13}\text{C-C-C-H}$ -Kopplung erkennen kann:

Anordnung	Hybridisierung		$J_{^{13}\text{C-C-C-H}}$ (Hz)	$J_{^{13}\text{C-C-C-H}}$ (Hz)
	$^{13}\text{C-C}$	C-H	(exp.)	(ber. aus (9))
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	sp^3	sp^2	2,0 - 2,2	2,2
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	sp^2	sp^3	2,4 - 3,0	3,0

(Die Gültigkeit der Formeln (9) auf das vorliegende Problem ist fraglich, da sie für Systeme abgeleitet wurden, bei denen sich nur der Hybridisierungsgrad des ^{13}C -Atoms ändert.)

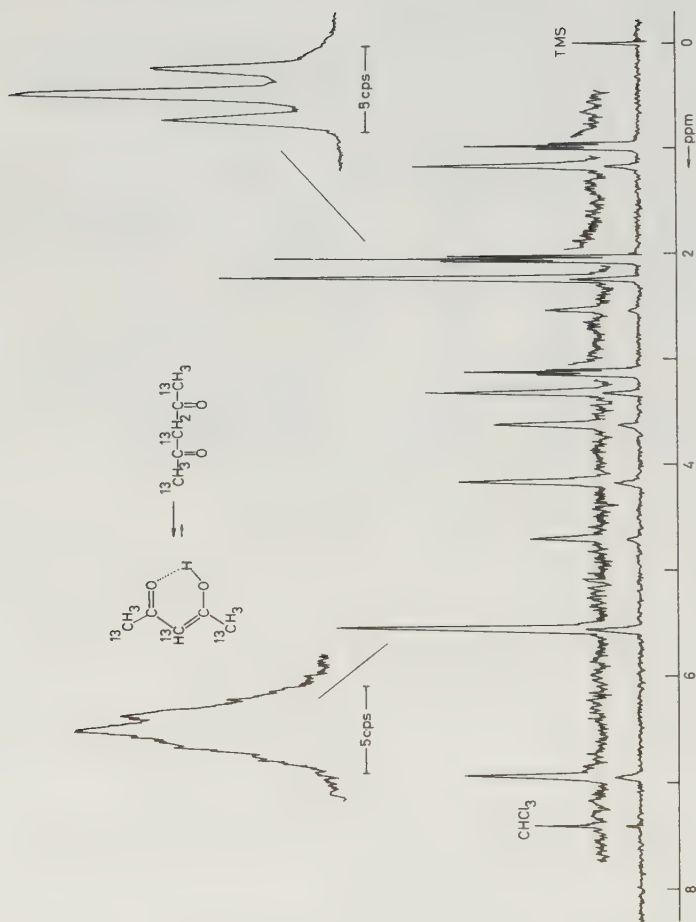


Abb. 76: NMR-Spektrum von $[1,3,5-^{13}\text{C}_3]$ Acetylacetone in CDCl_3

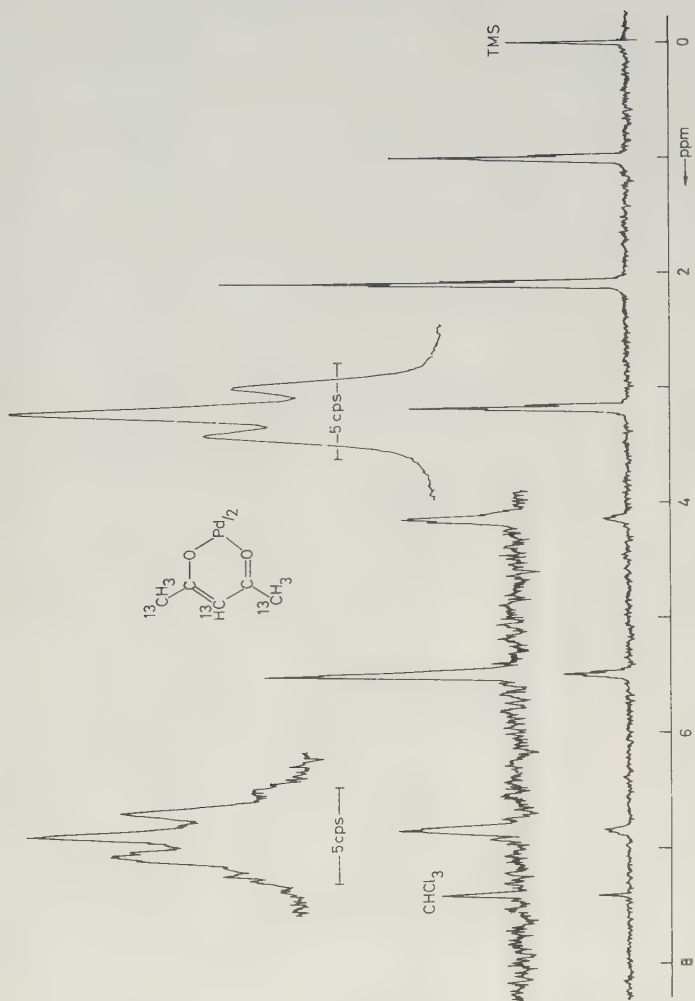


Abb. 77: NMR-Spektrum von Bis-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-palladium in CDCl_3

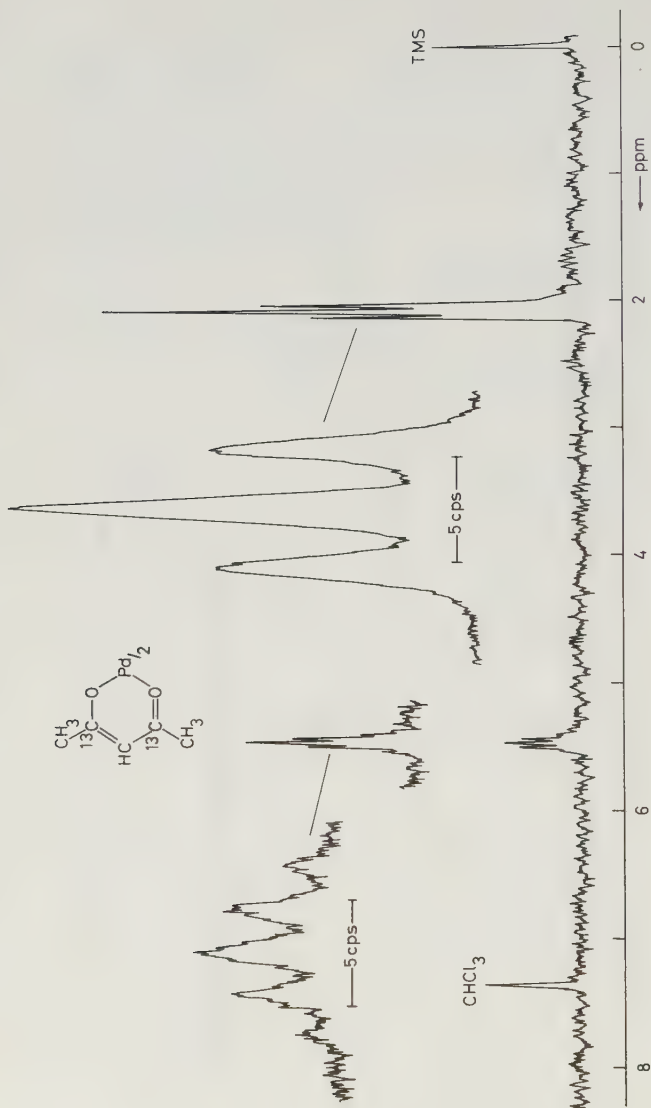


Abb. 78: NMR-Spektrum von Bis-(2,4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-palladium in CDCl_3

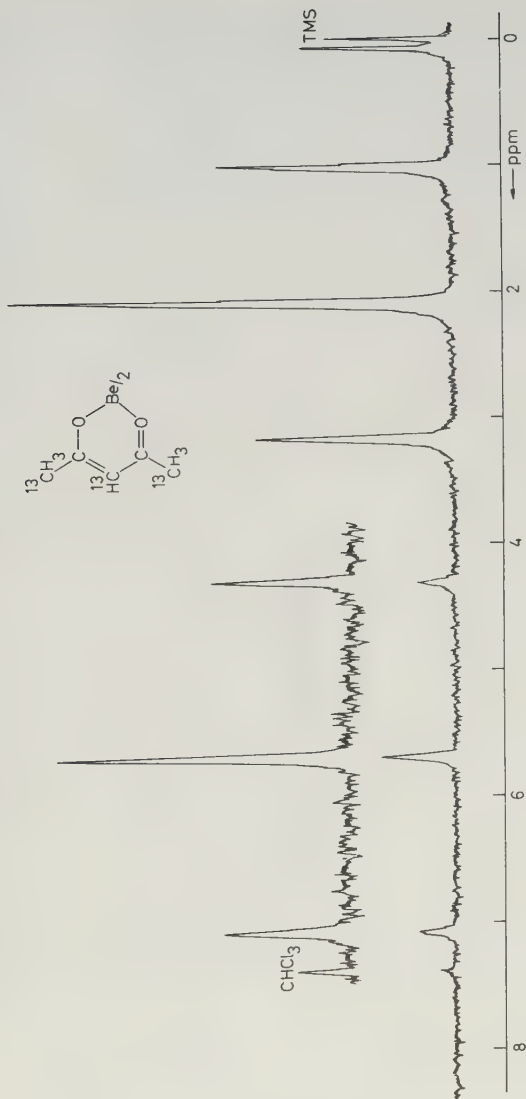


Abb. 79: NMR-Spektrum von Bis-([1,3,5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-beryllium in CDCl_3

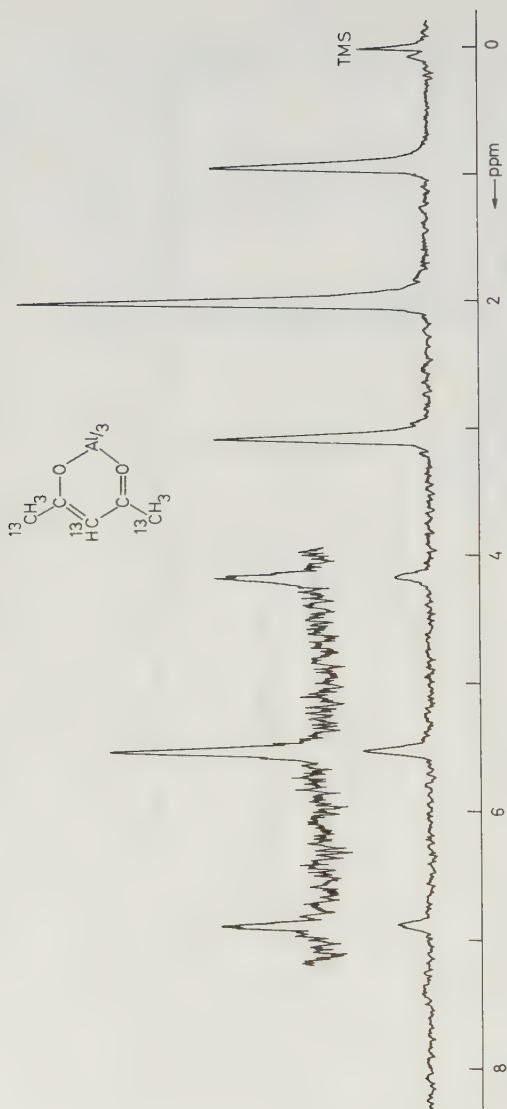
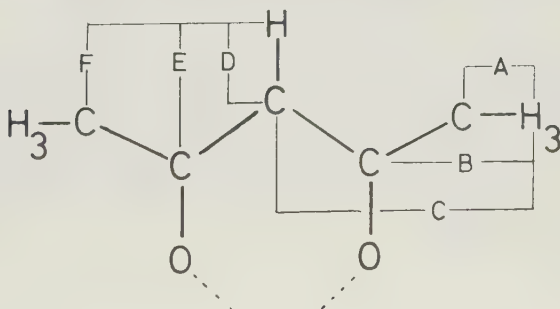


Abb. 80: NMR-Spektrum von Tris-([1,3,5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-aluminium in CDCl_3

Tabelle 19: Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) des Acetylacetons und einiger Metallacetylacetonate.

	Haca Keto	Haca Enol	Be(aca) ₂	Al(aca) ₃	Pd(aca) ₂
δ CH ₃	2,25	2,06	2,09	2,00	2,08
$J_{13\text{C-H}}$ (A)	129,5	129,0	129,0	128,0	129,3
$J_{13\text{C-C-H}}$ (B)					5,6
$J_{13\text{C-C-C-H}}$ (C)	< 0,5	3,0	~ 2		2,4
δ CH ₂	3,63	-	-	-	-
$J_{13\text{C-H}}$ (D)	129,0	-	-	-	-
$J_{13\text{C-C-C-H}}$ (F)	< 0,5	-	-	-	-
δ CH	-	5,56	5,70	5,54	5,49
$J_{13\text{C-H}}$ (D)	-	167,5	166,0	161,8	160,8
$J_{13\text{C-C-H}}$ (E)	-				4,0
$J_{13\text{C-C-C-H}}$ (F)	-	~ 2	~ 2		2,2



Die gefundenen ^{13}C -C-H-Kopplungskonstanten

Hybridisierung	$J_{^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ (Hz)
$\text{sp}^2\text{-sp}^3$	5,6
$\text{sp}^2\text{-sp}^2$	4,0

zeigen eindeutig, daß die Kopplung vom Hybridisierungsgrad des mittleren C-Atoms abhängt wie man es vom Äthan und Äthylen her kennt ⁵⁹);

Molekül	Hybridisierung	$J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ (Hz)	$J_{^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ (Hz)
C_2H_6	$\text{sp}^3 - \text{sp}^3$	125	-4,5
C_2H_4	$\text{sp}^2 - \text{sp}^2$	157	-2,4

Es ist interessant, daß die Resonanzsignale der Methyl- und der Methylengruppe der Keto-Form des Acetylacetons keinerlei ^{13}C -C-C-H-Kopplungen erkennen lassen, während das Signal der Methylgruppen der Enol-Form deutlich aufgespalten ist. Die Signale der =CH- und -CH₂-Gruppen des Beryllium- und Aluminium-acetylacetonates zeigen nur ganz schwache Andeutungen der zu erwartenden C-C-C-H-Kopplung, die entsprechenden Kopplungskonstanten können deshalb nur abgeschätzt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die erhaltenen Werte der Kernspinkopplung zwischen Protonen und Kohlenstoff-13 übereine, zwei und drei Bindungen weitgehend den aus den angegebenen Formeln berechneten Kopplungskonstanten entsprechen oder sich wie im Falle der ^{13}C -C-H-Kopplung schon bekannten Werten gut anpassen.

VIII. Zusammenhänge zwischen der Frequenzverschiebung in den IR-Spektren isotopsubstituierter Molekeln und der Bindungsordnung zwischen den Atomen.

Wie schon ausführlich besprochen, beobachtet man im IR-Spektrum eines Gemisches aus nicht markiertem Kupfer(II)-acetylacetonat und den 2- ^{13}C -, 4- ^{13}C - und 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -substituierten Verbindungen für die Frequenz bei 1281 cm^{-1} eine Gruppe von drei annähernd äquidistanten Banden, deren Intensitäten den Konzentrationen der drei verschiedenen Molekülsorten entsprechen. Abb. 81 zeigt diese Bandengruppe für 2 Präparate, bei deren Synthese von $[1-^{13}\text{C}]$ Natriumacetat ausgegangen wurde, in dem das schwere Isotop einmal zu 52,5%, zum anderen zu 43,9% angereichert war.

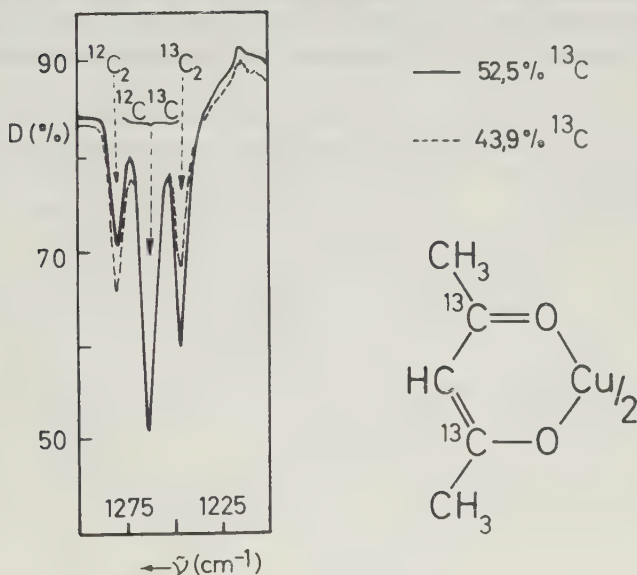


Abb. 81

Eine ähnliche symmetrische Dreieraufspaltung beobachtet man im IR-Spektrum eines Gemisches aus unmarkiertem, $[^{18}\text{O}]$ - und $[^{18}\text{O}_2]$ -Nitrobenzol ⁶⁰).

Es erschien deshalb interessant, zu überprüfen, ob man durch die im IR-Spektrum verschieden isotop markierter Molekel auftretenden Aufspaltungen einer Frequenz Aussagen über die Symmetrie der Molekel machen kann.

Bei Molekeln mit zwei verschieden starken Bindungen zwischen drei gleichen Atomen, z.B. A (Abb.82), sollte beim Ersatz des Atoms M_1 durch ein schwereres Isotop die Frequenz der Schwingung zwischen den Atomen M_1 und M_2 stark und durch Kopplung die Frequenz der zweiten Valenzschwingung zwischen den Atomen M_2 und M_3 schwach verschoben werden. Entsprechendes gilt für den Ersatz des Atoms M_3 . Substituiert man die Atome M_1 und M_3 gleichzeitig durch ein schwereres Isotop, so sollten beide Valenzschwingungen stark verlagert werden. Im IR-Spektrum eines

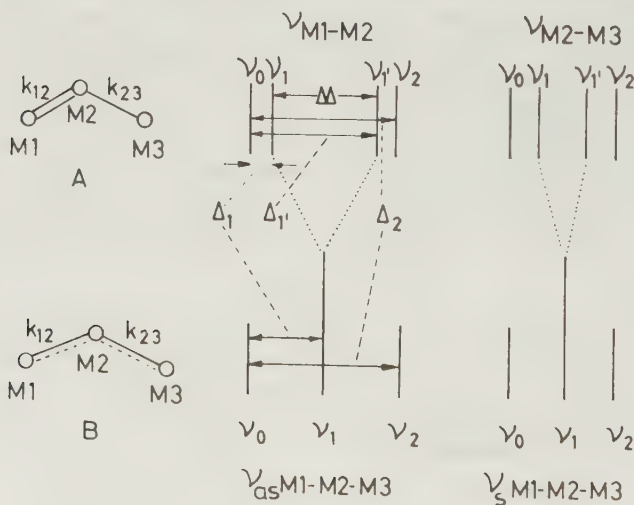


Abb. 82

Gemisches aus allen drei isotopisomeren Molekelsorten sollten für beide Valenzschwingungsfrequenzen ν_{M1-M2} und ν_{M2-M3} gegenüber der Bande von der nicht markierten Verbindung drei langwellig verschobene Banden zu beobachten sein, ν_1 , ν'_1 und ν_2 .

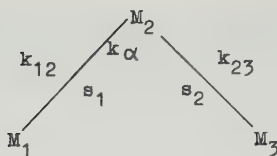
Werden die Kraftkonstanten beider Schwingungen gleich groß, wie z.B. in B (Abb.82), so sind ebenfalls zwei Schwingungsfrequenzen im Spektrum zu beobachten, eine antisymmetrische und eine symmetrische. Im Gegensatz zu A ist aber der Austausch des Atoms M_1 durch ein schweres Isotop nicht mehr von dem des Atoms M_3 zu unterscheiden. Dadurch werden die verschobenen Frequenzen ν_1 und ν'_1 gleich und die Verschiebungsdifferenz zwischen diesen beiden $\Delta\Delta = 0$. Im IR-Spektrum eines solchen Gemisches aus 1- und 1,3-substituierter Verbindungen dürften nur noch zwei verschobene Banden ν_1 und ν_2 zu beobachten sein, deren Verschiebungen Δ_1 und Δ_2 sich annähernd wie 1 : 2 verhalten (symmetrische Dreieraufspaltung).

Es ist die Frage, wie stark sich die beiden Kraftkonstanten unterscheiden müssen, damit man diesen Unterschied noch an einer Verbreiterung bzw. Aufspaltung der mittleren Bande ν_1 im IR-Spektrum erkennen kann.

Berechnung der Frequenzverschiebungen von verschieden isotop-markierten C=C-C-Molekeln.

Mit Hilfe des einfachen Valenzkraftsystems ⁵⁰⁾ wurden die Verschiebungen der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen von A bzw. B für den Austausch von ^{12}C durch ^{13}C in den Positionen 1,2,3 sowie 1 und 3 berechnet, wobei verschiedene Kraftkonstantenverhältnisse $k_{12} : k_{23}$ und $\angle \alpha$ zwischen 180 und 90° angenommen und folgende Vereinfachungen gemacht wurden:

Nach K.W.F.KOHLRAUSCH ⁵⁰⁾ gilt für die drei Schwingungsfrequenzen eines unsymmetrischen, gewinkelten Dreimassensystems:



$$(10) \quad n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{k_{12}}{u_1} + \frac{k_{23}}{u_2} + \frac{k_\alpha}{u}$$

$$(11) \quad n_1^2 \cdot n_2^2 + n_2^2 \cdot n_3^2 + n_1^2 \cdot n_3^2 = k_{12} \cdot k_{23} \left(\frac{1}{u_1 \cdot u_2} - \frac{1}{M_2^2} \cdot \cos^2 \alpha \right)$$

$$+ k_{12} \cdot k_\alpha \left(\frac{1}{u_1 u_2} - \frac{s_2}{s_1} \frac{1}{M_2^2} \cdot \sin^2 \alpha \right)$$

$$+ k_{23} k_\alpha \left(\frac{1}{u_2 u} - \frac{s_1}{s_2} \frac{1}{M_2^2} \cdot \sin^2 \alpha \right)$$

$$(12) \quad n_1^2 \cdot n_2^2 \cdot n_3^2 = k_{12} \cdot k_{23} \left(\frac{1}{u_1 u_2} - \frac{1}{M_2^2} \right) \cdot \frac{k_\alpha}{u}$$

dabei bedeuten

$$(13) \quad n^2 = 5,863 \cdot 10^{-2} \omega^2$$

$s_{1,2}$ = Bindungslängen

$$(14) \quad \frac{1}{u_1} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

k_{12}, k_{23} = Federkraftkonstanten

k_α = Winkelkraftkonstante

$$(15) \quad \frac{1}{u_2} \equiv \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}$$

$$\frac{1}{u'} = \frac{1}{M}$$

$$(16) \quad \frac{1}{u} = \frac{s_2}{s_1} \cdot \frac{1}{u_1} - \frac{2}{M_2} \cos^2 \alpha + \frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{1}{u_2}$$

Da über die Abhängigkeit der Winkelkraftkonstante k_α von dem Verhältnis der Kraftkonstante k_{12} und k_{23} fast gar nichts bekannt ist und $k_\alpha \sim 0,1 \cdot k_{12}$ ist, wurde bei den gewinkelten Modellen die Deformationsschwingung vernachlässigt, indem die Winkelkraftkonstante k_α gleich Null angenommen wurde.

Durch die Annahme, daß $k_\alpha = 0$ ist, vereinfachen sich die Formeln zu

$$(17) \quad n_1^2 + n_2^2 = \frac{k_{12}}{u_1} + \frac{k_{23}}{u_2}$$

$$(18) \quad n_1^2 \cdot n_2^2 = k_{12} k_{23} \left(\frac{1}{u_1 u_2} - \frac{1}{M_2} \cos^2 \alpha \right)$$

Führt man über in

$$(19) \quad n_1^2 + n_2^2 = (u'_1 + u'_2) \cdot k_{12} + (u'_2 u'_3) \cdot k_{23}$$

$$(20) \quad n_1^2 \cdot n_2^2 = [(u'_1 + u'_2) \cdot (u'_2 + u'_3) - u'^2_2 \cos^2 \alpha] k_{12} \cdot k_{23}$$

und setzt

$$(21) \quad \frac{n}{k_{23}} = x \quad \text{und} \quad \frac{k_{12}}{k_{23}} = f$$

so erhält man die quadratische Gleichung

$$(22) \quad x^2 - (u'_1 + u'_2) \cdot f + (u'_2 + u'_3) \cdot x + [(u'_1 + u'_2)(u'_2 + u'_3) - u'^2_2 \cos^2 \alpha] \cdot f = 0$$

Vereinfacht man durch

$$(23) \quad (u'_1 + u'_2) \cdot f + (u'_2 + u'_3) = p \quad \text{und}$$

$$(24) \quad [(u'_1 + u'_2)(u'_2 + u'_3) - u'^2_2 \cos^2 \alpha] f = q,$$

so erhält man als Lösung von (22)

$$(25) \quad x_1 = + \frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad \text{und}$$

$$(26) \quad x_2 = + \frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

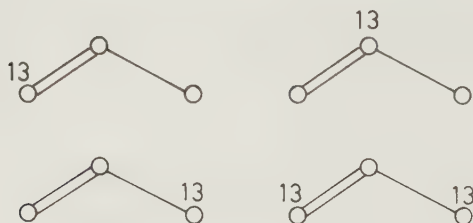
Hieraus kann man sofort das gesuchte Frequenzverhältnis ω'/ω bilden, wobei ω' die Schwingungsfrequenz der isotopen Molekel ist.

$$(27) \quad \frac{\omega'}{\omega} = \frac{\frac{y}{2} \pm \sqrt{\frac{y^2}{4} - z}}{\frac{1}{12} (f + 1) \pm \sqrt{\frac{1}{12} (1 + f)^2 - \left(\frac{1}{36} - \frac{1}{144} \cos^2 \alpha\right) \cdot f}}$$

$$(28) \quad y = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) f + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}$$

$$(29) \quad z = \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_2}\right) - \frac{1}{M_2} \cos^2 \alpha\right] \cdot f$$

Mit Hilfe von (27) wurden für die Modelle



die Frequenzverschiebungen $\Delta (\%)$ gegenüber dem unmarkierten Modell in Abhängigkeit vom Bindungswinkel α und dem Kraftkonstantenverhältnis berechnet.

Tabelle 20:

Isotopenverschiebungen Δ in % der Valenzschwingungen ω_1 und ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) einer C-C-C-Kette durch ^{13}C -Substitution bei verschiedenen Bindungswinkeln α und verschiedenen Verhältnissen der Dehnungskraftkonstanten k_1 und k_2 ($k_1 \geq k_2$).

Die Deformationsschwingung ist vernachlässigt ($k_\alpha = 0$).

Δ_1 = Verschiebung (%) für $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}$

Δ_2 = Verschiebung (%) für $\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$

Δ_3 = Verschiebung (%) für $^{13}\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$

Δ_4 = Verschiebung (%) für $\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$

$\Delta\Delta$ = Differenz der Verschiebungen bei 1- ^{13}C - und 3- ^{13}C -Substitution.

k_1/k_2	$\alpha [^\circ]$	ω_1					ω_2				
		Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	$\Delta\Delta$	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	$\Delta\Delta$
2,0	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	17,2	0,6	18,0	20,8	16,6	3,2	19,7	22,7	16,2	16,5
	120	16,6	0,8	17,5	21,3	15,8	4,2	19,9	24,0	15,0	15,7
	125	16,0	1,0	17,1	21,7	15,0	5,3	20,2	25,4	13,7	14,9
1,8	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	16,7	0,9	17,7	21,1	15,8	3,7	19,4	23,0	15,9	15,7
	120	15,9	1,1	17,2	21,6	14,8	4,9	19,6	24,3	14,7	14,7
	125	15,2	1,3	16,7	22,1	13,9	6,1	19,9	25,7	13,3	13,8
	180	11,9	2,1	14,2	24,6	9,8	14,2	23,9	37,9	1,4	9,7
1,6	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	15,8	1,4	17,4	21,4	14,4	4,7	19,0	23,4	15,6	14,3
	120	14,9	1,7	16,8	22,0	13,2	5,9	19,1	24,7	14,3	13,2
	125	14,1	1,9	16,3	22,5	12,2	7,1	19,3	26,1	12,9	12,2
	180	10,9	2,7	13,8	25,0	8,2	15,2	23,3	38,3	1,0	8,1
1,5	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	15,1	1,7	17,1	21,7	13,4	5,3	18,6	23,6	15,4	13,3
	120	14,2	2,1	16,6	22,2	12,1	6,6	18,7	24,9	14,0	12,1
	125	13,4	2,3	16,1	22,7	11,1	7,8	18,9	26,3	12,6	11,1
	180	10,3	3,1	13,6	25,2	7,2	15,8	23,0	38,5	0,8	7,2

k_1/k_2	$\chi [^\circ]$	ω_1					ω_2				
		Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	$\Delta\Delta$	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	$\Delta\Delta$
1,4	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	14,2	2,3	16,9	21,9	11,9	6,2	18,1	23,8	15,1	11,9
	120	13,3	2,6	16,3	22,5	10,7	7,5	18,2	25,2	13,8	10,7
	125	12,6	2,9	15,8	23,0	9,7	8,7	18,4	26,6	12,4	9,7
	180	9,6	3,5	13,4	25,4	6,1	16,5	22,5	38,7	0,5	6,0
1,3	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	13,1	3,0	16,6	22,2	10,1	7,3	17,4	24,1	14,8	10,0
	120	12,3	3,3	16,1	22,8	9,0	8,6	17,4	25,4	13,5	8,8
	125	11,6	3,6	15,6	23,3	8,0	9,7	17,7	26,8	12,1	8,0
	180	8,9	4,0	13,2	25,6	4,9	17,2	22,0	38,9	0,3	4,8
1,2	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	11,6	4,1	16,3	22,5	7,5	8,8	16,3	24,4	14,5	7,5
	120	10,9	4,4	15,8	23,0	6,5	9,9	16,4	25,7	13,2	6,5
	125	10,3	4,5	15,3	23,5	5,8	11,0	16,7	27,1	11,9	5,7
	180	8,1	4,7	13,1	25,8	3,4	18,0	21,4	39,1	0,2	3,4
1,1	90	19,4	0	19,4	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4
	115	9,8	5,6	16,1	22,7	4,2	10,7	14,8	24,6	14,3	4,1
	120	9,3	5,7	15,6	23,3	3,6	11,6	15,1	25,9	13,0	3,5
	125	8,9	5,7	15,1	23,7	3,2	12,4	15,5	27,3	11,6	3,1
	180	7,2	5,4	12,9	25,9	1,8	18,9	20,7	39,2	0	1,8
1,0	90	0	0	19,4	19,4	0	19,4	19,4	19,4	19,4	0
	115	7,6	7,6	16,0	22,8	0	12,8	12,8	24,7	14,2	0
	120	7,4	7,4	15,5	23,3	0	13,4	13,4	26,0	12,9	0
	125	7,2	7,2	15,1	23,8	0	14,0	14,0	27,3	11,6	0
	180	6,3	6,3	12,9	26,0	0	19,8	19,8	39,2	0	0

Abb. 83: Frequenzverschiebungen Δ (‰) der Valenzschwingungen ω_1 und ω_2 einer C-C-C- Kette mit 120° Bindungswinkel durch ^{13}C -Substitution in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dehnungskraftkonstanten k_1 und k_2 ($k_1 \geq k_2$).

Δ'_{1-4} = Frequenzverschiebung für ω_1

Δ_{1-4} = Frequenzverschiebung für ω_2

Δ'_1, Δ_1 = Frequenzverschiebung für $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}$

Δ'_2, Δ_2 = Frequenzverschiebung für $\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$

Δ'_3, Δ_3 = Frequenzverschiebung für $^{13}\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$

Δ'_4, Δ_4 = Frequenzverschiebung für $\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$

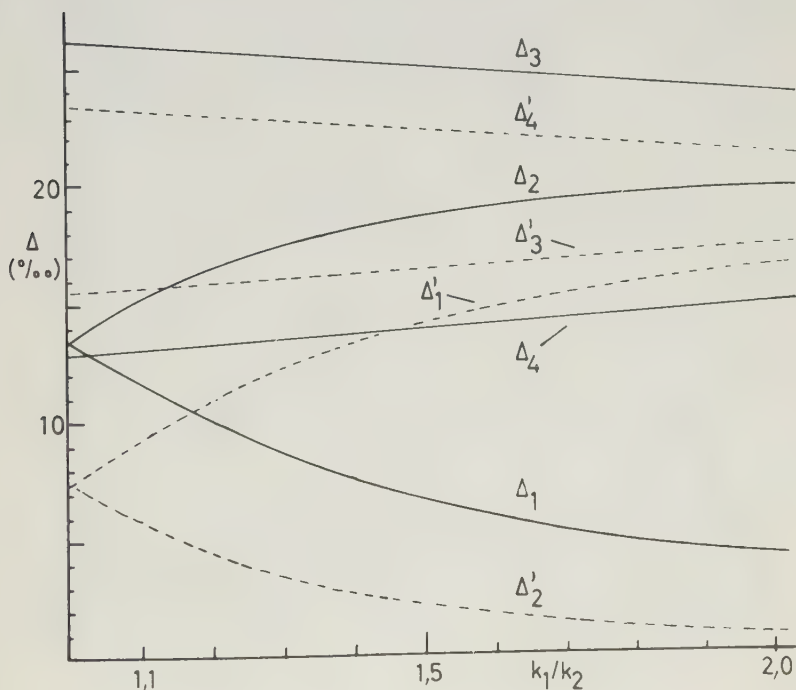
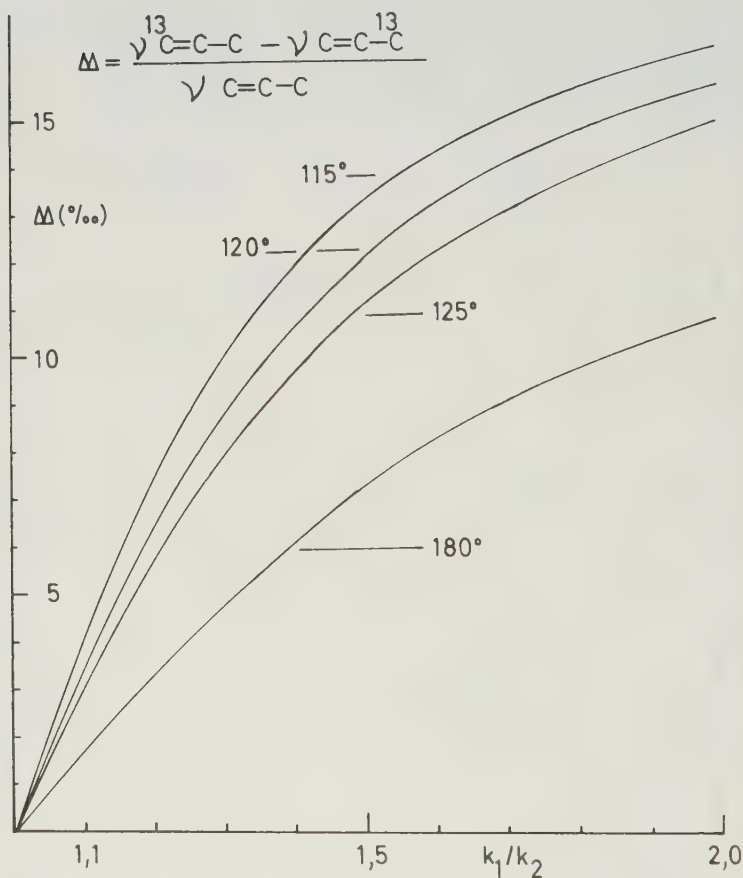


Abb. 84: Abhängigkeit von $\Delta\Delta$ (Differenz der Frequenzverschiebungen bei 1- ^{13}C - und 3- ^{13}C -Substitution) der niederen Valenzschwingung einer C-C-C- Kette in ‰ vom Verhältnis der Dehnungskraftkonstanten k_1 und k_2 für die Bindungswinkel von 115, 120, 125 und 180°.



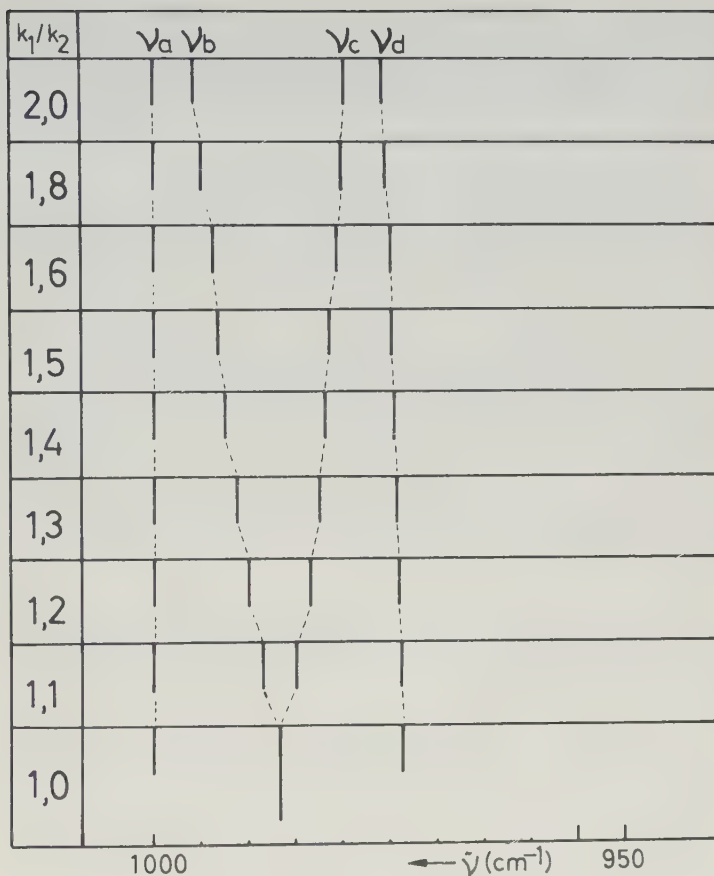


Abb. 85: Abhängigkeit der Frequenzverschiebungen der niederen Valenzschwingung ω_2 einer C-C-C- Kette mit 120° Bindungswinkel durch ^{13}C -Substitution vom Verhältnis der Dehnungskraftkonstanten k_1 und k_2 ($k_1 \geq k_2$)

$$\begin{aligned} \nu_a &= \omega_2(\text{C}=\text{C}-\text{C}) & \nu_c &= \omega_2(\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}) \\ \nu_b &= \omega_2(^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}) & \nu_d &= \omega_2(^{13}\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}) \end{aligned}$$

Die erhaltenen Frequenzverschiebungen sind in Tabelle 20 wiedergegeben und in Abb. 83 für den Bindungswinkel $\alpha = 120^\circ$ graphisch dargestellt. Die Differenz der Verschiebungen bei $1\text{-}^{13}\text{C}$ - und $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Substitution sind in der Tabelle 20 und in Abb. 84 graphisch aufgezeichnet.

Gibt man die durch ^{13}C -Markierung unterschiedliche Lage der niederen Valenzschwingung der C-C-C-Kette durch der Intensität proportionale Striche an, so erhält man für ein statistisches Gemisch aus 25% unmarkierter, je 25% $1\text{-}^{13}\text{C}$ - und $3\text{-}^{13}\text{C}$ - einfach markierter und 25% $1,3\text{-}^{13}\text{C}_2$ - zweifach markierter Verbindung die in Abb. 85 skizzierten Aufspaltungsbilder, wobei die Schwingungsfrequenz der unmarkierten Molekel bei 1000 cm^{-1} und der Bindungswinkel von 120° angenommen wurde. Man erkennt, daß für den Fall einer Doppel- und einer Einfachbindung die beiden den einfach markierten Molekeln zugehörenden Banden um $15,7\text{ cm}^{-1}$ voneinander getrennt sind, während für ein Kraftkonstantenverhältnis von $1,1 : 1,0$ die Aufspaltung noch $3,5\text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Es erhebt sich nun die Frage, ob man auf Grund des experimentellen Befundes auf eine symmetrische Struktur des Metallkomplexes schließen kann.

Es sei hier betont, daß die Behandlung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Teilgruppe des Komplexes als isolierte dreiatomige Molekel eine starke Vereinfachung darstellt. Vergleicht man aber die in Tabelle 21 aufgeführten, durch ^{13}C - und ^{18}O -Markierung auftretenden Isotopenverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) der Bande bei 1281 cm^{-1} , so erkennt man, daß der Großteil der Schwingungsenergie in der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Teilgruppe konzentriert sein muß.

Tabelle 21:

Gefundene und berechnete Isotopenverschiebungen (cm^{-1}) der Bande bei 1281 cm^{-1} von Kupfer(II)-acetylacetonat durch ^{13}C - und ^{18}O -Substitution.

	$2(4)\text{-}^{13}\text{C}_2$	$2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$	$1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3$	$3\text{-}^{13}\text{C}$	$^{18}\text{O}_2$
$\Delta_{\text{exp.}} (\text{cm}^{-1})$	16,5	33,5	2,0	0,2	3,5
$\Delta_{\text{ber.}} (\text{cm}^{-1})$	17,2	33,3	16,5	16,5	0,0

Während die experimentellen Isotopenverschiebungen bei $2(4)\text{-}^{13}\text{C}_1$ - und $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Markierung eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den berechneten Werten zeigen, ist dies bei $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Markierung nicht der Fall. Der Grund dieser Diskrepanz ist darin zu suchen, daß die in der Berechnung nicht berücksichtigten Substituenten der beiden äußeren C-Atome der C-C-C-Teilgruppe im ganzen Molekül Einfluß auf die Schwingungsrichtungen dieser beiden C-Atome haben. Da nun diese Schwingungsrichtungen die Amplitude des mittleren C-Atoms bestimmen (Schwerpunkterhaltungssatz), kann man die geringe Isotopenverschiebung bei $1.3.5\text{-}^{13}\text{C}_3$ - und $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Markierung durch die Annahme erklären, daß die beiden äußeren C-Atome der C-C-C-Kette nicht in Richtung der Valenz, sondern annähernd antiparallel zueinander schwingen. In diesem speziellen Fall ist die Amplitude des mittleren C-Atoms annähernd 0.

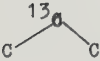
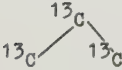
Eine weitere Vereinfachung in der Behandlung dieses Problems liegt darin, daß die Rechnung mit dem einfachen Valenzkraftsystem ohne Berücksichtigung der Deformationskonstante durchgeführt wurde. Ich glaube aber diese Vernachlässigung vertreten zu können, da dieser Fehler wohl kaum größer sein dürfte, als derjenige, der durch das gewaltsame Herauslösen der C-C-C-Teilgruppe aus dem Molekülverband verursacht wird. Um die Größe dieser Ungenauigkeit zu bestimmen, wurden die Verschiebungen

für das symmetrische, mit 120° gewinkelte Modell mit einer Deformationskonstante

$$k_\alpha = 0,33 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^5)$$

$$k_{12} = k_{23} = 5,46 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^5)$$

berechnet.

		$k_\alpha = 0$	$k_\alpha \neq 0$
	$\Delta \tilde{\nu}_{as}$	23,4	23,3
	$\Delta \tilde{\nu}_s$	12,9	15,2
	$\Delta \tilde{\nu}_{as}$	15,5	15,5
	$\Delta \tilde{\nu}_s$	26,0	23,6

$$(\tilde{\nu}_{as} > \tilde{\nu}_s)$$

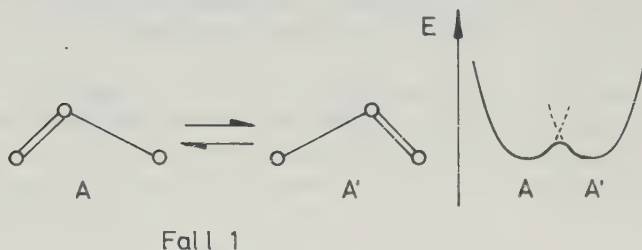
Man erkennt, daß die Abweichungen zu den Werten, die mit der Annahme $k_\alpha = 0$ berechnet wurden, für $\tilde{\nu}_{as}$ minimal sind und für die symmetrische Schwingung nur 20% betragen, die Schlußfolgerungen also nicht in Frage stellen.

Da die Halbwertsbreite der mittleren Bande ν_1 des Kupfer(II)-acetylacetonates mit denen der beiden anderen ν_0 und ν_2 auf $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt, dürfen die Kraftkonstanten der beiden C-C-Bindungen nicht verschieden sein ($\pm 3\%$), die Bindungsabstände sind demnach auf $\pm 0,01 \text{ \AA}$ gleich und somit der Ausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen vollständig.

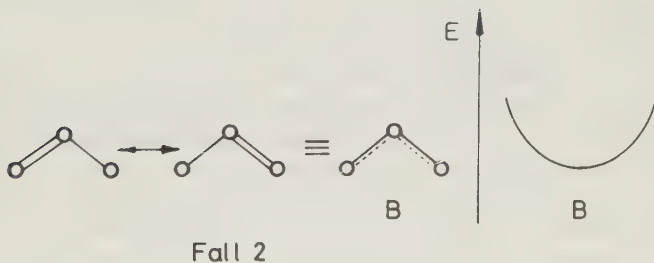
Damit liefert das IR-Spektrum die Möglichkeit, einen vollständigen Bindungsausgleich von stark unsymmetrischen Strukturen

zu unterscheiden, vorausgesetzt, daß man die entsprechende Bande im IR-Spektrum lokalisieren kann und das Verhältnis von Isotopenverschiebung zur Halbwertsbreite der Bande groß genug ist.

Dieses klassische Modell gilt auch, wenn es sich um einen langsamen Wechsel zwischen den Strukturen A und A' handelt (Fall 1, valenzisomeres oder tautomeres Gleichgewicht).



Wird jedoch der Unterschied in den Kraftkonstanten klein, so sollte auch die Energieschwelle E^A zwischen den energiearmen Lagen gering sein und der Übergang $A \rightleftharpoons A'$ sehr schnell erfolgen. Wird E^A kleiner als wenige $h\nu$ oder handelt es sich um ein Proton, das in einer festen Wasserstoffbrücke mit einer Frequenz von 10^{10} - 10^{13} Hz ⁶¹⁾ zwischen den energiearmen Lagen



A und A' tunneln kann, so versagt das klassische Modell. Erreicht die Geschwindigkeit des Wechsels $A \rightleftharpoons A'$ die IR-Frequenz (10^{13} Hz), so handelt es sich nicht mehr um isomere Strukturen, sondern um Schwingungsamplituden der symmetrischen Struktur B (Fall 2, Mesomeriefall).

Die Struktur des Acetylacetons wurde bisher als unsymmetrisch angenommen, jedoch nicht streng bewiesen. In Abb. 86 sind die IR-Spektren des 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markierten Acetylacetons (bei 25° in CCl_4 bzw. - 178°C aufgenommen) im Frequenzbereich $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, in dem man die niedere C=C-C-Valenzschwingungsfrequenz erwartet, dargestellt.

Während man bei der Messung bei 25° nur eine breite, verschobene Bande durch 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Markierung erhält, ist diese bei der Aufnahme bei -178° deutlich aufgespalten. Es treten an Stelle der Bande bei 1247 cm^{-1} des unmarkierten Acetylacetons zwei deutlich voneinander getrennte Banden bei 1238 und 1232 cm^{-1} auf. Nach den voranstehenden Überlegungen muß es sich bei diesen Banden um die C=C-C-Valenzschwingungsfrequenzen des 2- ^{13}C - und 4- ^{13}C -markierten Acetylacetons handeln, während die Frequenzen der unmarkierten und der 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markierten Verbindung nicht so deutlich hervortreten.

	2.4- $^{12}\text{C}_2$	2- ^{13}C	4- ^{13}C	2.4- $^{13}\text{C}_2$
$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	1247	1238	1232	?
$\Delta\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$		9	15	
$\Delta (\%)$		7,2	12,0	

Aus der Trennung der beiden Banden um $6\text{ cm}^{-1} = 4,8\%$ folgt (Abb. 83), daß das Kraftkonstantenverhältnis der beiden Ringgerüst-C-C-Bindungen 1,13 beträgt. Es sei aber hier darauf hingewiesen, daß dieser Wert recht unsicher ist, da aus Abb.83 für die 2- ^{13}C -Komponente eine Verschiebung von $-13,7\text{ cm}^{-1}$ folgt, während sie im Spektrum nur -9 cm^{-1} beträgt. Das mag einmal daran liegen, daß die Absorption der 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Komponente die Lage

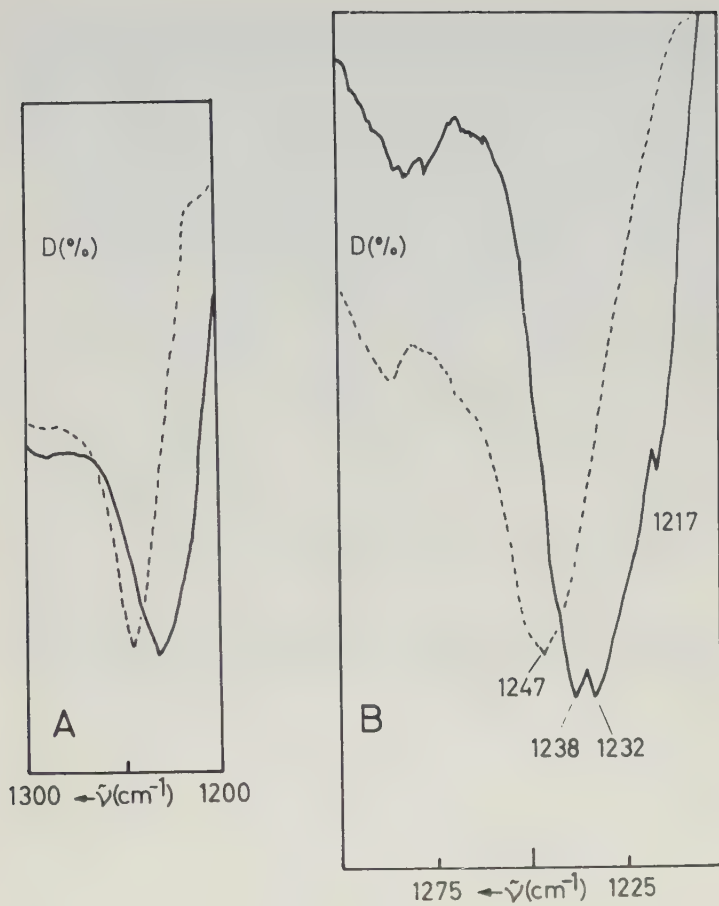


Abb. 86: IR-Spektrum von Acetylacetone

— 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markiert, ---- unmarkiert

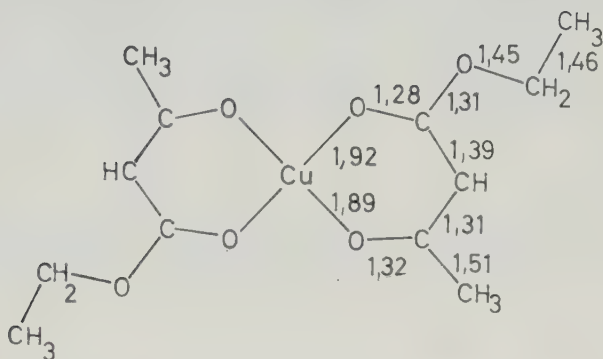
A in CCl_4 bei Raumtemperatur

B als Festkörper bei -178°

der ersten verschobenen Bande ($2-^{13}\text{C}$) beeinflusst. Andererseits kann man annehmen, daß im Acetylaceton in der betrachteten Bande die $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Symmetriekoordinate weniger stark als im Kupfer(II)-acetylacetonat vertreten ist, so daß die Beziehungen zwischen Kraftkonstantenverhältnis und Frequenzverschiebung der Abb. 83 hier nicht mehr streng gültig sind. Da nämlich die Frequenz einer Schwingung, in der z.B. eine $\text{C}=\text{O}$ -Symmetriekoordinate zu 50% beteiligt ist, durch ^{18}O -Substitution nur um 50% des theoretischen Wertes verschoben werden kann, muß man im vorliegenden Fall einen der Beteiligung der $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Symmetriekoordinate entsprechenden Verschiebungsfaktor x ($\Delta_{\text{exp.}} = \Delta_{\text{ber.}} \cdot x$, $x \leq 1$) berücksichtigen. Sucht man nun in Abb. 83 jenes Kraftkonstantenverhältnis, bei dem Δ_1 und Δ_2 im gefundenen Verhältnis von 7,2 : 12,0 stehen, so findet man $k_1/k_2 = 1,22$ ($\Delta_1 = 9,8\%$, $\Delta_2 = 16,7\%$). Daraus folgt, daß die $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Symmetriekoordinate nur zu ca. 70% an der vorliegenden Schwingung beteiligt ist ($x = 0,7$).

Aus dem Kraftkonstantenverhältnis von 1,2 ergibt sich nach R.M.BADGER ⁶²⁾ für Kraftkonstanten zwischen $5 \cdot 10^5$ und $10 \cdot 10^5$ dyn/cm ein Unterschied in den beiden C-C-Bindungslängen von 0,044 - 0,046 Å.

G.A.BARCLAY und A.COOPER ⁶³⁾ führten eine dreidimensionale Röntgenstrukturuntersuchung am Kupfer(II)-Komplex des Acetessigesters durch.



(Längenangaben in Angström)

Aus den gefundenen C-C-Bindungslängen des Ringgerüsts ergibt sich nach R.M.BADGER ⁶²⁾ ein Kraftkonstantenverhältnis von annähernd 1,3.

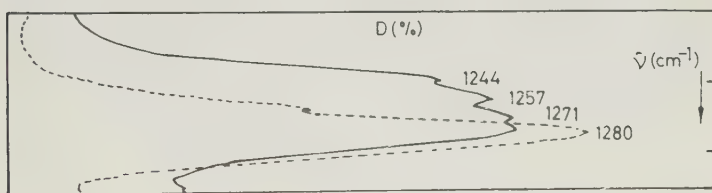


Abb. 90

Abb. 90 zeigt das bei Raumtemperatur in KBr gemessene IR-Spektrum von 2.4-¹³C₂-markiertem Kupfer(II)-acetessigester im Frequenzbereich 1325 - 1200 cm⁻¹, in dem man auch hier

die niedere C-C-C-Valenzschwingungsfrequenz erwarten kann. Man erkennt, daß die Frequenz bei 1280 cm^{-1} durch 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -Substitution vierfach aufgespalten wird. Neben der unverschobenen Bande treten weitere bei 1271, 1257 und 1244 cm^{-1} auf.

$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	1280	1271	1257	1244
$\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	0	9	23	36
$\Delta(\%)$	0	7	18	28
$\Delta(\%)_{\text{ber.}}$	0	7,2	18,3	26

Nach Abb. 83 ergibt sich aus den gefundenen Frequenzverschiebungen ein Kraftkonstantenverhältnis von 1,4, was mit dem aus den Röntgendaten mittels der Beziehung von R.M.BADGER⁶²⁾ ermittelten Wert in etwa übereinstimmt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das IR-Spektrum die Möglichkeit liefert, einen vollständigen Bindungsausgleich in einem C-C-C-System (Kupfer(II)-acetylacetonat) von unsymmetrischen Strukturen (Kupfer(II)-Komplex des Acetessigesters) und einen Wechsel tautomerer Formen (Acetylaceton) zu unterscheiden.

B. Zusammenfassung

Die Frequenzverschiebungen in den IR-Spektren ^{13}C -, ^{18}O - und ^2H -markierter Acetylacetonate (Li, Na, K, Be, Mg, Al, Cu, Pd) beweisen, daß die alte, von K. NAKAMOTO und Mitarbeitern ⁵⁾ für den Kupfer(II)-Komplex errechnete Bandenzuordnung:

$$\begin{array}{llll} \nu_1 = 75\% & \nu(\text{C}=\text{C}) + 25\% & \nu(\text{C}=\text{O}) & (1580 \text{ cm}^{-1}) \\ \nu_2 = 75\% & \nu(\text{C}=\text{O}) + 25\% & \nu(\text{C}=\text{C}) & (1554 \text{ und } 1534 \text{ cm}^{-1}) \end{array}$$

nicht zutrifft.

Die erste Bande im Carbonylgebiet ν_1 ist die symmetrische $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, die zweite Bande ν_2 entspricht dagegen der antisymmetrischen Valenzschwingung der gewinkelten $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ -Teilgruppe.

Die isotope Anreicherung der Kupfer(II)-Komplexe wurde aus deren Massenspektren und die Proton-Kohlenstoff- ^{13}C -Kopplungskonstanten über eine, zwei und drei Bindungen von $[1.3.5-^{13}\text{C}_3]$ -Acetylaceton und einigen ^{13}C -markierten Metallkomplexen im NMR-Spektrum bestimmt.

Mit Hilfe des einfachen Valenzkraftsystems wurden Beziehungen zwischen der Frequenzverschiebung $1.3-^{13}\text{C}_2$ -substituierter Moleküle und der Bindungsordnung zwischen diesen Atomen aufgestellt. Damit gelingt es, den vollständigen Bindungsausgleich zwischen drei Atomen (Kupfer(II)-acetylacetonat) von unsymmetrischen Strukturen (Kupfer(II)-Komplex des Acetessigesters) oder einen relativ raschen Wechsel zwischen unsymmetrischen Strukturen (Acetylaceton) eindeutig zu unterscheiden.

Dadurch ist es möglich, die Frage des Doppel- oder Einfachminimum-Problems mit Hilfe der IR-Spektroskopie in manchen Fällen zu lösen.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

Die Ultrarot-Spektren wurden an den Perkin-Elmer Gitterspektrophotometern 421, 521, 621 und 125 aufgenommen. Vom unmarkierten Material wurde jeweils unmittelbar vorher das Spektrum unter den gleichen Bedingungen registriert, das Spektrum der markierten Verbindungen wurde ohne Verstellung der Trommel auf das gleiche Blatt Registrierpapier aufgenommen. Die Genauigkeit der Messungen ist $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, die Reproduzierbarkeit $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Eichung der Spektrophotometer erfolgte zwischen 2000 und 600 cm^{-1} mit Hilfe geeigneter Absorptionsbanden von Polystyrol (0,07 mm Film).

Die Messungen mit polarisiertem Licht erfolgten mit Hilfe eines Silberchloridpolarisators der Firma Perkin-Elmer, der im Probenstrahlengang angebracht wurde. Der Polarisator läßt nur diejenige Komponente des Meßlichtes durch, die annähernd in Richtung des Meßstrahles schwingt.

Das Einbringen der Substanz in die Polyäthylenfolie erfolgte, indem man eine gesättigte CHCl_3 -Lösung des Kupfer(II)-Komplexes 36 Stdn. auf Polyäthylenfolie der Schichtdicke $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ (Suprathen S 200 der Firma Kalle und Co.) einwirken ließ. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum aus der Polyäthylenfolie entfernt und die Folie mit den Händen um das Neunfache gestreckt.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian S-60 A, die Massenspektren mit dem Gerät Atlas CH-4 aufgenommen.

Für die Synthesen standen folgende isotope Ausgangsverbindungen zur Verfügung:

[1-¹³C]Natriumacetat: Merck Sharp & Dohme of Canada Ltd.
55,2% ¹³C

[2-¹³C]Natriumacetat: Merck Sharp & Dohme of Canada Ltd.
56,5% ¹³C

[2-¹³C]Malonsäure: Merck Sharp & Dohme of Canada Ltd.
53,4% ¹³C

[²H₄]Essigsäure: C.Roth, Karlsruhe
99% ²H

[²H₆]Aceton: E.Merck AG, Darmstadt
99% ²H

²H₂¹⁸O: 99% ²H, 95% ¹⁸O

²H₂O: E.Merck AG, Darmstadt
99,7% ²H

1) Bis-([2.4-¹³C₂]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[2.4-¹³C₂])
aus [1-¹³C]Natriumacetat (1-[1-¹³C])

5,31 g [1-¹³C]Natriumacetat (1-[1-¹³C]) (48 Stdn. bei 1 mm Hg und 140° getrocknet) wurden mit 14,7 g p-Toluolsulfochlorid (aus Cyclohexan zweimal umkristallisiert und bei 65° i. Vak. sublimiert) zunächst 30 Min. auf 170°, darauf auf 180° - 230° (Ölbad) erhitzt. Das entstehende Acetanhydrid destillierte in eine mit Methanol/Kohlensäure gekühlte Vorlage. Das Destillat wurde mit 35 ccm Tetrachlorkohlenstoff (24 Stdn. über P₂O₅ unter Rückfluß gekocht und destilliert) versetzt und 8 Stdn. unter kräftigem Rühren langsam mit Bortrifluorid bei 0° gesättigt. Nach 48 stdg. Stehen bei -2° unter BF₃-Atmosphäre wurde im Vakuum bei 0° das Lösungsmittel, anschließend bei 1 Torr und 65° Bortrifluorid-[1-¹³C]-monoessigsäure abdestilliert. Der trockene, bräunliche Rückstand wurde mit trockenem Äther versetzt, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Es wurden 1408 mg (bezogen auf 1 = 45,8%) [1.1'-¹³C₂]-Diacetyl-[1.1'-¹³C₂]-essigsäureanhydrid-Bortrifluorid-Addukt (3-[1.1'-¹³C₂]) vom Schmp. 193 - 194° (im zugeschmolzenen Röhrchen, Lit. ¹⁷⁾: 194 - 195°) erhalten.

1378 mg Bortrifluorid-Addukt (3-[1.1'-¹³C₂]) wurden mit 15 ccm Wasser versetzt und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das entstehende ¹³CO₂ wurde im Stickstoffstrom in drei hintereinander geschaltete, mit gesättigter Barytlauge beschickte Waschflaschen übergetrieben. Man erhielt 1,07 g (93,7%) Ba ¹³CO₃. Nach dem Abkühlen wurden zunächst 8 ccm wässriger Natriumacetat-Lösung (0,5 M auf 150 ccm Wasser), darauf unter Rühren 40 ccm wässriger Kupfer(II)-acetat-Lösung zugefügt. Nach 8 stdg. Stehen wurde mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Lösung dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit 20 ccm Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄, 15 Stdn.) und nach dem Abdampfen 702 mg (bezogen auf 3 = 92,7%, bezogen auf 1 = 42,5%) Bis-([2.4-¹³C₂]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[2.4-¹³C₂])

isoliert. Der aus Äthanol umkristallisierte oder bei 1 Torr und 120° sublimierte Komplex zersetzt sich oberhalb 230°.

^{13}C -Anreicherungsgrad: 52,5%

IR(CHCl_3 , KBr): Abb. 13, 20, 21, 35 (Seite 47, 54, 55, 93),

Tab. 9, 10, 12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

2) Bis-([2.4- $^{13}\text{C}_2$]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[2.4- $^{13}\text{C}_2$])

0,82 g [^{13}C]Natriumacetat (1-[^{13}C]) wurden zu 190 mg Natriumacetat gegeben und analog 1) umgesetzt. Es wurden 103 mg an 4-[2.4- $^{13}\text{C}_2$] erhalten (32,1%). Der aus Äthanol umkristallisierte oder bei 1 Torr und 120° sublimierte Komplex zersetzt sich oberhalb 230°.

^{13}C -Anreicherungsgrad: 43,9%

3) [2.4- $^{13}\text{C}_2$]Acetylaceton (7-[2.4- $^{13}\text{C}_2$]) aus (4-[2.4- $^{13}\text{C}_2$])

265,6 mg (1,0 mmol) 4-[2.4- $^{13}\text{C}_2$] wurden mit 10,0 ccm 22%iger wässriger H_2SO_4 versetzt und 2 Stdn. lang geschüttelt. Nach fünfmaligem Extrahieren mit je 2,0 ccm Äther trocknete man die vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat (12 Stdn.) und destillierte den nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden öligen Rückstand bei 1 Torr und 50°.

Ausbeute: 168 mg (84,0%).

Die in n-Hexan, Acetonitril und Tetrachlorkohlenstoff aufgenommenen IR-Spektren zeigten zwar erhebliche, aber durch die breite Struktur fast sämtlicher Banden nur sehr ungenau bestimmbare Frequenzverschiebungen, so daß hier auf die Wiedergabe der Spektren verzichtet wird.

4) Bis-([1.3.5-¹³C₃]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[1.3.5-¹³C₃])

Analog der Synthese von 4-[2.4-¹³C₂] ergaben 5,06 g [2-¹³C]Natriumacetat (1-[2-¹³C]) 1313 mg (bezogen auf 1 = 44,9% [2.2-¹³C₂]Diacetyl-[2.2'-¹³C₂]essigsäureanhydrid-Bortrifluorid-Addukt (3-[2.2'-¹³C₂]) vom Schmp. 193-194° (im zugeschmolzenen Röhrchen, Lit. 17): 194-195°).

Aus 1283 mg (3-[2.2'-¹³C₂]) wurden 644 mg (bezogen auf 3 = 91,1%, bezogen auf 1 = 40,9%) Bis-([1.3.5-¹³C₃]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[1.3.5-¹³C₃]) erhalten.

Der aus Äther umkristallisierte oder bei 1 Torr und 120° sublimierte Komplex zersetzte sich oberhalb 230°.

¹³C-Anreicherungsgrad: 47,5%

IR (CHCl₃, KBr): Abb. 14,22,36 (Seite 48,56,94),

Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

5) [1.3.5-¹³C₃]Acetylaceton (7-[1.3.5-¹³C₃]) aus 4-[1.3.5-¹³C₃]

266,1 mg (1,0 mmol) 4-[1.3.5-¹³C₃] wurden analog 3) mit Säure zersetzt und aufgearbeitet. Die Destillation bei 1 Torr und 50° ergab 174,8 mg (85,3%).

Auf die Wiedergabe der in Lösung gemessenen IR-Spektren und Angabe der gemessenen Wellenzahlen wird auch hier verzichtet.

NMR (CDCl₃): Abb. 76 (Seite 160), Tab. 19 (Seite 165)

6) Bis-([3-¹³C]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[3-¹³C])

260 mg (2,5 mmol) [2-¹³C]Malonsäure (5) wurden in 2,0 ccm 90%igem Methanol bei Raumtemperatur mit ätherischer Diazomethanolösung im Überschuß versetzt. Überschüssiges Reagenz wurde im schwachen Vakuum entfernt, zweimal mit je 5 ccm H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet (12 Stdn.). Der Äther wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 5 ccm CHCl₃ versetzt, die an-

schließlich auf dem Wasserbad abgedampft wurden. Der erhaltene $[2-^{13}\text{C}]$ Malonsäuredimethylester (6) (Rohausbeute 340 mg = 100%) wurde ohne weitere Reinigung mit 2,5 mg MgO , 1,0 mg Kupfer(II)-acetat und 510 mg (5,0 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt und im Ölbad auf $160-170^\circ$ erhitzt. Nach 7 stündiger Reaktionsdauer wurde bei 1 Torr und 150° bis zur Trocknen destilliert, das Destillat mit 0,2 ccm 2 n wässriger H_2SO_4 und 2,5 ccm H_2O versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde bei Raumtemperatur mit 2 n wässriger Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert und unter Rühren mit 10 ccm Kupfer(II)-acetat-Lösung versetzt. Nach 2 stdg. Rühren wurde zunächst mit 10 ccm, dann dreimal mit je 3 ccm CHCl_3 ausgeschüttelt. Die gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge wurden im Vakuum zur Trocknen gebracht. Nach mehrmaligem Waschen mit n-Hexan wurde bei 1 Torr und 120° sublimiert. Ausbeute: 172 mg (52,4%).

Der Komplex zersetzte sich oberhalb 230° .

^{13}C -Anreicherungsgrad: 58%

IR (CHCl_3 , KBr): Abb. 12,19,34 (Seite 46,53,92)

Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

7) Bis-([$^{18}\text{O}_2$]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[$^{18}\text{O}_2$])

20,0 mg (0,20 mmol) Acetylaceton wurden mit 22,2 mg (1,0 mmol) $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ versetzt und 2 Stdn. auf 70° erwärmt. Anschließend wurden 1,5 ccm Methanol zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von 35,3 mg (0,11 mmol) Kupfer(II)-tetraminperchlorat wurde 2 Stdn. gerührt, im Vakuum zur Trocknen gebracht und mehrmals mit wenig CHCl_3 extrahiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde anschließend bei 1 Torr und 120° sublimiert. Es wurden 22,9 mg (86,1%) erhalten. Der Komplex zersetzte sich oberhalb 230° .

^{18}O -Anreicherungsgrad: 57,2%

IR (KBr): Abb. 23,37 (Seite 57,95), Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

8) Bis-([$^{18}\text{O}_2$]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[$^{18}\text{O}_2$]))

20,0 mg (0,20 mMol) Acetylaceton wurden mit 44,1 mg (2,0 mMol) $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ analog 7) umgesetzt.

Ausbeute: 21,4 mg (80,2%)

Der Komplex zersetzte sich oberhalb 230° .

^{18}O -Anreicherungsgrad: 71,3%

9) Bis-([$^{18}\text{O}_2$]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[$^{18}\text{O}_2$]))

Analog 7) wurden 20,0 mg (0,20 mMol) Acetylaceton mit 66,5 mg (3,0 mMol) $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ umgesetzt. Es wurden 22,0 mg Kupfer(II)-komplex erhalten (82,4%).

Der Komplex zersetzte sich oberhalb 230° .

^{18}O -Anreicherungsgrad: 76,5%

IR (CHCl_3 , KBr): Abb. 15,24,38 (Seite 49,58,96)

Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

10) [2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ - $^2\text{H}_2$]Acetylaceton (7-[2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$]))

101 mg (1,0 mMol) 7-[$^{13}\text{C}_2$] wurden mit 308,6 mg (14 mMol) $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ versetzt und 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Dreimaliges Extrahieren mit je 1,0 ccm Äther, Trocknen (2 Stdn.) über Na_2SO_4 ergab nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Destillation bei 1 Torr und 50° 81,2 mg 7-[2.4- $^{13}\text{C}_2$ - $^{18}\text{O}_2$] (76,6%).

Auf die Wiedergabe der in Lösung gemessenen IR-Spektren wird hier verzichtet.

11) Bis-([2.4-¹³C₂-¹⁸O₂]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[2.4-¹³C₂-¹⁸O₂])

21,0 mg (0,20 mMol) 7-[2.4-¹³C₂-¹⁸O₂] wurden in 0,5 ccm CH₃OH über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von 35,6 mg (0,11 mMol) Kupfer(II)-tetramin-perchlorat wurde 2 Stdn. lang gerührt, im Vakuum zur Trocknen gebracht und mehrmals mit CHCl₃ extrahiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde anschließend bei 1 Torr und 120° sublimiert. Es wurden 20,6 mg (76,4%) erhalten.

Der Komplex zersetzte sich oberhalb 230°.

¹³C-Anreicherungsgrad: 52,5%

¹⁸O-Anreicherungsgrad: 74,5%

IR (CHCl₃, KBr): Abb. 16,25 (Seite 50,62)

Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

12) [3-²H₂]Acetylaceton (7-[3-²H₂])

100 mg (1,0 mMol) Acetylaceton wurden in 0,5 ccm D₂O über Nacht stehen gelassen. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 1,0 ccm Äther, Trocknen der vereinigten Auszüge über Na₂SO₄ (12 Stdn.) wurde das Lösungsmittel bei 0° und 100 Torr abgezogen. Destillation des Rückstandes bei 1 Torr (Ölbad 50°) ergab 89 mg an 7-[3-²H₂] (87,4%).

13) Bis-([3-²H]acetylaceton)-kupfer(II) (4-[3-²H])

22 mg (0,20 mMol) 7-[3-²H₂] wurden mit 2,0 ccm einer 0,1 m Lösung von Kupfer(II)-sulfat in D₂O versetzt und nach Zugabe von 82 mg (1,0 mMol) Natriumacetat über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit D₂O gewaschen und bei 100° getrocknet. Zur Reinigung wurde bei 120° bei 1 Torr sublimiert.

Ausbeute: 23,4 mg (89,0%) ²H-Anreicherung: 75,5%

IR (CHCl₃, KBr): Abb. 10,17,32 (Seite 44,51,90)

Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

14) Silber-[$^2\text{H}_3$]acetat (2)

128 mg (2,0 mMol) [$^2\text{H}_4$]Essigsäure (8) wurden mit 0,5 ccm H_2O verdünnt und mit 3 n wässriger NH_3 -Lösung neutralisiert. Unter Rühren wurde tropfenweise 1,0 ccm einer 2,0 m wässrigen AgNO_3 -Lösung zugetropft. Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt, der Niederschlag mit Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator kurz getrocknet.

Ausbeute: 340 mg (100%).

15) [$^2\text{H}_3$]Essigsäureäthylester (10)

340 mg (2,0 mMol) Silber-[$^2\text{H}_3$]-acetat (2) wurden mit 304 mg (1,90 mMol) Äthyljodid über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden im Vakuum abdestilliert, dreimal mit wenig P_2O_5 versetzt und anschließend im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 123 mg (71,2%), Sdp. 77° , Lit ³⁰⁾ $77,1^\circ$.

16) Bis-([1.1.1.5.5.5- $^2\text{H}_6$]acetylaceton)-kupfer(II) (4-
[1.1.1.5.5.5- $^2\text{H}_6$])

Zu 2,8 mMol NaH (50%ige Suspension in Öl) und 123 mg (1,4 mMol) [$^2\text{H}_3$]Essigsäureäthylester (10) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 90 mg (1,4 mMol) [$^2\text{H}_6$]Aceton (11) in 4,0 ccm Äther tropfenweise unter Rühren zugefügt. Es wurde 3 Stdn. gerührt, wobei der Äther beim ruhigen Sieden gehalten wurde. Anschließend wurden 25,0 ccm Äther zugefügt und mit 2 n wässriger HCl -Lösung angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung noch zweimal mit je 3 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden neutral gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4 , 12 Stdn.). Der Äther wurde bei 0° und 100 mm Hg abdestilliert und zum Rückstand 5,0 ccm wässrige Kupfer(II)-acetat-Lösung unter

Rühren zugefügt. Nach 2 stdg. Rühren wurde mit 5 ccm, anschließend noch dreimal mit je 2 ccm CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden gewaschen und 12 Std. über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 92,5 mg (48,3%) erhalten, die zur Reinigung bei 120° und 1 Torr sublimiert wurden.

IR (CHCl_3 , KBr): Abb. 11,18,33 (Seite 45,52,91)

Tab. 9,10,12 (Seite 62-63, 78-79, 98-99)

17) $[3\text{-}^2\text{H}_2]\text{Acetylaceton-lithium } (12\text{-}[3\text{-}^2\text{H}])$

102 mg (1,0 mmol) $[3\text{-}^2\text{H}_2]\text{Acetylaceton } (7\text{-}[3\text{-}^2\text{H}_2])$ wurden mit 0,9 ccm einer 1,0 n LiOCH_3 -Lösung (in CH_3OD) versetzt und über Nacht bei 5° stehen gelassen. Die Lösung brachte man bei Raumtemperatur im Vakuum zur Trocknen und erhielt 91,3 mg $12\text{-}[3\text{-}^2\text{H}]$ (94,9%), die aus $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CCl}_4$ umkristallisiert wurden.

IR (CD_3OD , KBr): Abb. 40,42,46 (Seite 108,109,111)

Tab. 13 (Seite 106-107)

18) $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{Acetylaceton-lithium } (12\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2])$

20,1 mg (0,2 mmol) $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{Acetylaceton } (7\text{-}[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2])$ wurden mit 0,95 ccm einer 0,20 n methanolischen LiOCH_3 -Lösung versetzt und über Nacht bei 5° stehen gelassen. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur im Vakuum zur Trocknen gebracht und erhielt 17,9 mg (92,9%) schwach gelb gefärbte Kristalle, die aus Methanol/Benzol umkristallisiert wurden.

^{13}C -Anreicherung (aus dem entsprechenden Kupferkomplex): 52,5%

IR (CD_3OD , KBr): Abb. 41,44,48 (Seite 108,110,113)

Tab. 13 (Seite 106-107)

19) $[^{18}\text{O}_2]\text{Acetylaceton-lithium } (12-[^{18}\text{O}_2])$

20,2 mg (0,20 mmol) Acetylaceton wurden in 108,6 mg (5,0 mmol) $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ 2 Stdn. auf 70° erwärmt. Anschließend wurden 2,0 ccm CH_3OH zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde mit 0,18 ccm einer 1,02 n methanolischen LiOCH_3 -Lösung versetzt und 10 Stdn. bei 5° stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurden 18,0 mg (91,8%) Lithium-Komplex erhalten, die aus Methanol/Benzol umkristallisiert wurden.

IR (KBr): Abb. 43,47 (Seite 109,112), Tab. 13 (Seite 106-107)

20) $[2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2]\text{Acetylaceton-lithium } (12-[2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2])$

Analog 19) konnten aus 21,1 mg $[2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2-^2\text{H}_2]\text{Acetylaceton } (7-[2.4-^{13}\text{C}_2-^{18}\text{O}_2])$ 17,8 mg (89,1%) Lithium-Komplex erhalten werden. Der aus Methanol/Benzol umkristallisierte Komplex zeigte im IR-Spektrum vollständigen $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Rücktausch an.

^{13}C -Anreicherung: 52,5%, ^{18}O -Anreicherung: 74,5%

(aus dem entsprechenden Kupfer(II)-Komplex)

IR (KBr): Abb. 45,49 (Seite 110,114), Tab. 13 (Seite 106-107)

21) $[2.4-^{13}\text{C}_2]\text{Acetylaceton-natrium } (13)$

30,0 mg (0,30 mmol) $[2.4-^{13}\text{C}_2]\text{Acetylaceton } (7-[2.4-^{13}\text{C}_2])$ wurden in 1,35 ccm einer 0,20 n methanolischen NaOCH_3 -Lösung über Nacht bei 5° stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 28,8 mg (86,7%) schwach gelb gefärbte Kristalle, die aus Methanol/Benzol umkristallisiert wurden.

^{13}C -Anreicherungsgrad: 52,5% (aus dem entspr. Kupfer(II)-Komplex)

IR (KBr): Abb. 52 (Seite 119), Tab. 14 (Seite 116-117)

22) [1.3.5-¹³C₃]Acetylaceton-kalium (14)

50,8 mg (0,50 mMol) [1.3.5-¹³C₃]Acetylaceton (7-[1.3.5-¹³C₃]) wurden in 0,90 ccm einer 0,50 n methanolischen KOCH₃-Lösung über Nacht bei 5° stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der erhaltene Rückstand aus Methanol/Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 47,6 mg (75,8%)

¹³C-Anreicherung: 47,5% (aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (KBr): Abb. 50,53 (Seite 118,120), Tab. 14 (Seite 116-117)

23) Bis-([1.3.5-¹³C₃]acetylaceton)-beryllium (15-[1.3.5-¹³C₃])

50,4 mg (0,5 mMol) [1.3.5-¹³C₃]Acetylaceton (7-[1.3.5-¹³C₃]) wurden in 0,60 ccm einer 1 n wässrigen Be(NO₃)₂-Lösung unter Rühren tropfenweise mit 2 n wässriger NH₃-Lösung neutralisiert. Nach 1 Stunde wurden 2,0 ccm CHCl₃ zugefügt und eine weitere Stunde gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde noch dreimal mit je 1,0 ccm CHCl₃ extrahiert, die vereinigten Auszüge mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet (12 Std.). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der erhaltene sirupöse Rückstand durch Anreiben mit n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Zur Reinigung wurde bei 80° und 1 Torr sublimiert.

Ausbeute: 41,4 mg (80,0%), Schmp.: 108° Lit.⁶⁴): 108-109°

¹³C-Anreicherung: 47,5% (aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (CHCl₃, CS₂, KBr): Abb. 56,59 (Seite 127,130)

Tab. 15 (Seite 124-125)

NMR (CDCl₃): Abb. 79 (Seite 163), Tab. 19 (Seite 165)

24) Bis-([2.4-¹³C₂]acetylaceton)-beryllium(II) (15-[2.4-¹³C₂])

25,3 mg (0,25 mMol) [2.4-¹³C₂]Acetylaceton (7-[2.4-¹³C₂]) wurden analog 23) umgesetzt und 19,2 mg (73,6%) durch Sublimation gereinigter Berylliumkomplex (15-[2.4-¹³C₂]) vom Schmp. 108° erhalten.

¹³C-Anreicherung: 52,5% (Aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (CHCl₃, CS₂, KBr): Abb. 55,57,58 (Seite 126,128,129)

Tab. 15 (Seite 124 - 125)

25) Bis-([3-²H]acetylaceton)-beryllium(II) (15-[3-²H])

51,3 mg (0,25 mMol) Be(NO₃)₂ · 4 H₂O wurden in 1,0 ccm D₂O über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trocknen gebracht und der Rückstand in 1,0 ccm D₂O aufgenommen. Hierzu wurden 50,4 mg (0,5 mMol) [3-²H₂]Acetylaceton (7-[3-²H₂]) gegeben und mit 1 n NaOD-Lösung neutralisiert. Nach 2 städ. Rühren fügte man 3,0 ccm CHCl₃ zu, rührte eine weitere Stunde und extrahierte dreimal mit je 1,0 ccm CHCl₃. Die vereinigten, über Na₂SO₄ kurz getrockneten Auszüge wurden zur Trocknen gebracht und der Rückstand bei 80° und 1 Torr sublimiert. Es wurden 42,2 mg (80,6%) Komplex vom Schmp. 108° erhalten.

IR (CHCl₃, CS₂): Abb. 60,61 (Seite 131,132)

Tab. 15 (Seite 124-125)

26) Bis-([2.4-¹³C₂]acetylaceton)-magnesium(II) (16)

20,4 mg (0,20 mMol) [2.4-¹³C₂]Acetylaceton (7-[2.4-¹³C₂]) wurden mit 2,4 mg (0,10 mMol) Magnesium-Späne in 0,10 ccm 70%igen Äthanol unter Rühren 4 Stdn. auf 60-70° erhitzt. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wurde noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert

und der Rückstand aus Methanol/Cyclohexan umkristallisiert.
Ausbeute: 12,8 mg (57,2%) Schmp.: 266-267°, Lit.⁶⁴⁾: 265-267°.

¹³C-Anreicherungsgrad: 52,5% (aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (KBr): Abb. 51,54 (Seite 118,121), Tab. 14 (Seite 116-117)

27) Tris-([1.3.5-¹³C₃]acetylaceton)-aluminium(III) (17)

50,3 mg (0,5 mMol) [1.3.5-¹³C₃]Acetylaceton (7-[1.3.5-¹³C₃]) wurden zu einer Lösung von 63,8 mg (0,17 mMol) Al(NO₃)₃ · 9 H₂O in 1,5 ccm H₂O gegeben und unter Rühren mit 2 n wässriger NH₃-Lösung auf pH 6 abgestumpft. Nach 2 stdg. Rühren wurde der Niederschlag durch Zugabe von 2,0 ccm Benzol gelöst, eine weitere Stunde gerührt und nach Abtrennen der organischen Phase noch dreimal mit je 1,0 ccm Benzol extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Auszüge (Na₂SO₄, 12 Stdn.) wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 47,3 mg (87,0%) schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 194°, Lit.⁶⁴⁾ 193-194°.

¹³C-Anreicherungsgrad: 47,5% (aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (CHCl₃, CS₂, KBr): Abb. 62,63,64 (Seite 136,137,138)
Tab. 16 (Seite 134 - 135)

NMR (CDCl₃): Abb. 80 (Seite 164), Tab. 19 (Seite 165)

28) Bis-([2.4-¹³C₂]acetylaceton)-palladium(II) (18-[2.4-¹³C₂])

35,3 mg (0,2 mMol) PdCl₂ wurden mit 0,5 ccm heißem Wasser angefeuchtet und unter Rühren 25,5 mg (0,25 mMol) [2.4-¹³C₂]Acetylaceton (7-[2.4-¹³C₂]) und 0,25 ccm 1,0 n wässriger NaOH-Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. bei 40-50° gerührt, der ausgefallene strohgelbe Niederschlag durch Zugabe von 3,0 ccm Benzol gelöst und eine weitere Stunde bei Raumtem-

peratur geführt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde dreimal mit je 1,0 ccm Benzol extrahiert und die vereinigten Auszüge über Na_2SO_4 getrocknet (12 Std.). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum erhielt man 30,8 mg (80,4%) Palladium-Komplex. Zur Reinigung wurde aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert.

^{13}C -Anreicherung: 52,5% (aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (CHCl_3 , KBr): Abb. 65,68 (Seite 142,145)

Tab. 17 (Seite 140-141)

NMR (CDCl_3): Abb. 78 (Seite 162), Tab. 19 (Seite 165)

29) Bis-([3- ^2H]acetylaceton)-palladium(II) (18-[3- ^2H])

102 mg (1,0 mmol) [3- $^2\text{H}_2$]Acetylaceton (7-[3- $^2\text{H}_2$]) wurden analog 28) mit 140,2 mg (0,8 mmol) PdCl_2 (vorher mit 1,0 ccm heißem D_2O angefeuchtet) umgesetzt. Es wurden 122,2 mg (79,7%) erhalten, die zur Reinigung aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert wurden.

IR (CHCl_3 , KBr): Abb. 67,71 (Seite 144,148)

Tab. 17 (Seite 140-141)

30) Bis-([1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]acetylaceton)-palladium(II) (18-[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$])

50,5 mg (0,5 mmol) [1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]Acetylaceton (7-[1.3.5- $^{13}\text{C}_3$]) wurden analog 28) mit 70,8 mg (0,4 mmol) PdCl_2 umgesetzt und 59,2 mg (77,0%) Palladium(II)-Komplex erhalten. Zur Reinigung wurde aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert.

^{13}C -Anreicherung: 47,5% (aus dem entsprechenden Kupferkomplex)

IR (CHCl_3 , CS_2 , KBr): Abb. 66,69,70 (Seite 143,146,147)

Tab. 17 (Seite 140 -141)

NMR (CDCl_3): Abb. 77 (Seite 161), Tab. 19 (Seite 165)

31) $[1-^{13}\text{C}]$ Essigsäureäthylester (19)

445 mg (5,45 mmol) $[1-^{13}\text{C}]$ Natriumacetat, 12 Stdn. bei 10^{-3} Torr und 120° getrocknet, wurden mit 1,65 ccm Triäthylphosphat 1 Std. auf $170 - 220^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde bei 100° und 1 Torr destilliert. Das Reaktionsprodukt ging in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage über, während eine kleine Menge des Triäthylphosphats in einer vorgeschalteten mit Eiswasser gekühlten Vorlage kondensierte.

Ausbeute: 402 mg (83%)

32) Bis- $([2.4-^{13}\text{C}_2]$ acetessigester)-kupfer(II) (20)

108 mg NaH (50%ige Suspension in Öl) (4,5 mmol) wurden unter Stickstoff durch mehrmaliges Waschen mit Äther vom anhaftenden Öl befreit. Unter Rühren wurden 402 mg $[1-^{13}\text{C}]$ Essigsäureäthylester (19) und 1,0 ccm Äther hinzugefügt. Nach 5 Stdn. wurde der Äther und der nicht umgesetzte Ester bei vermindertem Druck in eine auf -78° gekühlte Vorlage abdestilliert. Der weiße Rückstand wurde mit Essigsäure neutralisiert und durch Zugabe von neutraler 0,5 n- CuSO_4 -Lösung Bis- $([2.4-^{13}\text{C}_2]$ acetessigester)-kupfer(II) (20) ausgefällt. Der Komplex wurde abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 130 mg (32%) Schmp.: 193°
Lit.⁶⁵⁾ $192-193^{\circ}$

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.F.HOLTZCLAW u. J.P.COLLMAN, J.Amer.chem.Soc. 79, 3318
(1957)
- 2) L.J.BELLAMY u. R.F.BRANCH, J.chem.Soc. (London) 1954, 4491
- 3) R.WEST u. R.RILEY, J.Inorg & Nuclear Che, 5, 295 (1958)
- 4) K.NAKAMOTO, P.J.McCARTHY u. A.E.MARTELL, Nature (London)
183, 459 (1959)
- 5) K.NAKAMOTO u. A.E.MARTELL, J.chem.Physics 32, 588 (1960)
K.NAKAMOTO, P.J.McCARTHY, A.RUBY u. A.E.MARTELL, J.Amer.
chem.Soc. 83, 1066 (1960)
K.NAKAMOTO, P.J.McCARTHY u. A.E.MARTELL, J.Amer.chem.Soc.
83, 1272 (1960)
- 6) K.E.LAWSON, Spectrochim. Acta 17, 248 (1961)
- 7) C.DJORDJEVIC, Spectrochim. Acta 17, 448 (1961)
- 8) J.LECOMTE, Disc. Faraday Soc. 9, 125 (1950)
- 9) R.MECKE u. E.FUNCK, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.
Chem. 60, 1124 (1956)
- 10) R.E.HESTHER u. R.A.PLANE, Inorg.Chem. 3, 513 (1964)
- 11) R.D.GILLARD, H.G.SILVER u. J.L.WOOD, Spectrochim. Acta
20, 63 (1964)
- 12) H.MUSSO, D.DÖPP u. J.KUHLS, Chem.Ber. 98, 3937 (1965)
- 13) L.CLAISEN u. E.F.EHRHARDT, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 1009
(1889)
- 14) H.ADKINS, W.KUTZ u. D.D.COFFMANN, J.Amer.chem.Soc. 52,
3212 (1930)
- 15) J.M.SPRAGUE, L.L.BECKHAM u. H.ADKINS, J.Amer.Soc. 56,
2665 (1934)
- 16) J.T.ADAMS u. C.R.HAUSER, J.Amer.chem.Soc. 66, 1220 (1944)
- 17) H.MEERWEIN u. D.VOSSEN, J.prakt.Chem. (2) 141, 149 (1934)

- 18) H.JUNGE, Dipl.Arbeit Univ. Marburg (1965)
- 19) C.TEGNER, Acta chem.Scand. 6, 782 (1952)
- 20) J.GASON, Chem.Reviews 40, 15 (1947)
- 21) D.A.SHIRLEY, Org.Reaktionen 8, 28 (1954)
- 22) A.BRANDSTRÖM, Arkiv Kemi 4, 9 (1951)
- 23) Eine bis 1964 vollständige Literaturzusammenstellung findet man im Katalog C (Stable Isotopes of Oxygen) der Firma YEDA, Research and Development Co. LTD. Rehovoth, Israel.
- 24) M.DOLE, Chem.Reviews 51, 263 (1952)
- 25) W. von DOERING u. L.H.KNOX, J.Amer.chem.Soc. 73, 836 (1951)
- 26) S.BRATOZ, D.HADZI u. G.ROSSMY, Trans. FARADAY Soc. 52, 464 (1956)
- 27) A.N.NESMEJANOV, D.N.KURSAHOV, T.A.SMOLINA u. Z.N.PARNES, Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R., Otdel.Khim.Nauk. 1949 598
- 28) C.DJORDJEVIC, J.LEWIS u. R.S.NYHOLM, J.chem.Soc. (London) 1962, 4478
- 29) C.A.HAUSER, F.W.SWANER u. J.T.ADAMS, Org.Reaktionen 8, 59 (1954)
- 30) B.NOLIN, Can.J.Chem. 31, 1257 (1953)
- 31) R.KÜBLER, W.LÜTTKE u. S.WECKHERLIN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 64, 650 (1960)
- 32) V.AMIRTHALINGAM, V.M.PADMANABHAN u. J.SHANKAR, Acta Cryst. 13, 201 (1960)
- 33) R.B.ROOF, Jr., Acta Cryst. 9, 781 (1956)
- 34) J.IBALL u. C.H.MORGAN, zitiert bei E.C.LINGAFELTER u. R.L.BRAUN, J.Amer.chem.Soc. 88, 2951 (1966)

- 35) B.MOROSIN u. J.R.BRATHOVDE, Acta Cryst. 17, 705 (1964)
- 36) B.MOROSIN, Acta Cryst. 19, 131 (1965)
- 37) J.V.SILVERTON u. J.L.HOARD, Inorg.Chem. 2, 243 (1963)
- 38) H.KOYAMA, Y.SAITO u. H.KUROYA, J.Inst.Polytech.
Osaka City Univ., Ser. C. 4, 43 (1953)
- 39) E.D.SHUGAM, Dokl.Akad.Nauk. S.S.S.R. 81, 853 (1951)
- 40) L.F.DAHL, Privatmitteilung
- 41) N.B.COLTHUP, L.M.DALY u. S.E.WIBERLY, Introduction to
Infrared and Raman Spectroscopy, Academ.Press, N.Y. 1964
- 42) P.CORSE u. J.H.SCHACHTSCHNEIDER, Chem.Physics 44, 97
(1966)
- 43) F.HUND, Z. Phys. 52, 601 (1928)
ebenda 63, 719 (1930)
- 44) G.J.KARABATSOS, J.org. Chemistry 25, 315 (1960)
- 45) J.K.WILMSHURST u. H.J.BERNSTEIN, Can.J.Chem. 35, 911
(1957)
- 46) E.D.SCHMID u. J.BRANDMÜLLER, Z. Elektrochem., Ber.
Bunsenges.Physik.Chem. 64, 940 (1960)
- 47) J.C.EVANS, G.Y.-S. LO, J.Amer.chem.Soc. 88, 2118 (1966)
- 48) R.R.RANDLE u. D.H.WHIFFEN, J.chem.Soc. (London)
1955, 3497
- 49) K.S.PITZER u. D.W.SCOTT, J.Amer.chem.Soc. 65, 803 (1943)
- 50) K.NAKAMURA, J.chem.Soc. Japan 79, 1411 (1958)
- 51) K.W.F.KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungs-
band, J. Springer Verlag, Berlin 1938
- 52) E.B.WILSON Jr., J.chem.Physics 3, 59 (1935)
- 53) E.FUNCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik.Chem.
68, 617 (1964)
- 54) H.S.JARRET, M.S.SADLER u. J.N.SHOOLERY, J.chem.Physics
21, 2692 (1953)

- 54) B.N.BHAR, Arkiv Kemi 10, 223 (1956)
L.N.REEVES, Can.J.Chem. 35, 1351 (1957)
- 55) D.J.CARTHY, D.G.TUCK u. E.BULLOCK, Can.J.chem. 43,
2559 (1965)
- 56) H.S.GUTOWSKY u. C.S.JUAN, J.Amer.chem.Soc. 84, 307
(1962)
- 57) N.MÜLLER u. P.I.ROSE, J.Amer.chem.Soc. 84, 3973 (1962)
- 58) G.J.KARABATSOS, J.D.GRAHAM u. F.M.VANE,
J.Amer.chem.Soc. 84, 37 (1962)
- 59) N.SHEPPARD u. R.M.LYNDEN-BELL, Proc.Roy.Soc. 269 A
385 (1962)
- 60) S.PINCHAS, D.SAMUEL u. B.L.SILVER, Spectrochimica
Acta 20 179 (1964)
- 61) J.BRICKMANN u. H.ZIMMERMANN, Z. Elektrochem., Ber.
Bunsenges.physik.Chem. 70, 157 (1966)
- 62) R.M.BADGER, J.chem.Physics 2, 128 (1934)
3, 710 (1935)
- 63) G.A.BARCLAY u. A.COOPER, J.chem.Soc. (London) 1965, 3746
- 64) L.F.HATCH u. G.SUTHERLAND, J.org.Chemistry 13, 249 (1948)
- 65) W.WISLICENUS, Chem.Ber. 31, 3154 (1898)

Lebenslauf

Am 26.4.1938 wurde ich als zweiter Sohn des Werkmeisters Heinrich Junge und seiner Ehefrau Susanna, geb. Steinert, in Fulda geboren. Vom Herbst 1944 an besuchte ich vier Jahre die Grundschule und anschließend neun Jahre das Realgymnasium in Fulda und bestand im Frühjahr 1958 die Reifeprüfung.

Nach einer halbjährigen Ausbildung als Hochschulpraktikant bei den Klöckner-Werken in Osnabrück studierte ich zwei Semester Eisenhüttenwesen an der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld.

Im Herbst 1959 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg.

Am 27. Juli 1962 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 30. Juli 1964 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend begann ich im Chemischen Institut der Universität Marburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso meine Diplomarbeit in organischer Chemie mit dem Thema: "Über die Darstellung von ^{13}C -markierten Kupferkomplexen des Acetylacetons", nach deren Annahme mir am 15. März der akademische Grad Diplom-Chemiker verliehen wurde.

Seit Februar 1965 arbeitete ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso im Chemischen Institut der Universität Marburg an der vorliegenden Dissertation: "Synthesen und spektroskopische Untersuchungen von isotopen Acetylacetonaten".

